THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du

DOCTORAT D' ETAT ES SCIENCES

Spécialité : Physique

Mention : Métallurgie

par

Monsieur Elie CONOFAGOS

SUJET DE LA THESE :

INFLUENCE DE L'HYDROGENE SUR LE FROTTEMENT INTERIEUR DU FER ET DES ALLIAGES FER - NICKEL

Soutenue 1973 devant la commission d'examen.

M. J. BENARD	Président
M. FAYARD	Examinateurs
M. J. PLUSQUELLEC	Examinateurs
M. P. BASTIEN	Invité

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention du

DOCTORAT D' ETAT ES SCIENCES

Spécialité : Physique

Mention : Métallurgie

par

Monsieur Elie CONOFAGOS

SUJET DE LA THESE :

INFLUENCE DE L'HYDROGENE SUR LE FROTTEMENT INTERIEUR DU FER ET DES ALLIAGES FER - LICKEL

Soutenue devant la commission d'examen.

M. J. BENARD	Président
M. FAYARD	Examinateurs
M. J. PLUSQUELLEC	Examinateurs
M. P. BASTIEN	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Jacques BENARD, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, qui me fait l'honneur d'assurer la présidence de mon Jury de thèse et a bien voulu manifester de l'intérêt envers ce travail.

Que Monsieur le Professeur Paul BASTIEN, Membre de l'Institut, qui m'a proposé le sujet de ces recherches, veuille bien trouver, ici, l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'attention qu'il a toujours porté à mon travail.

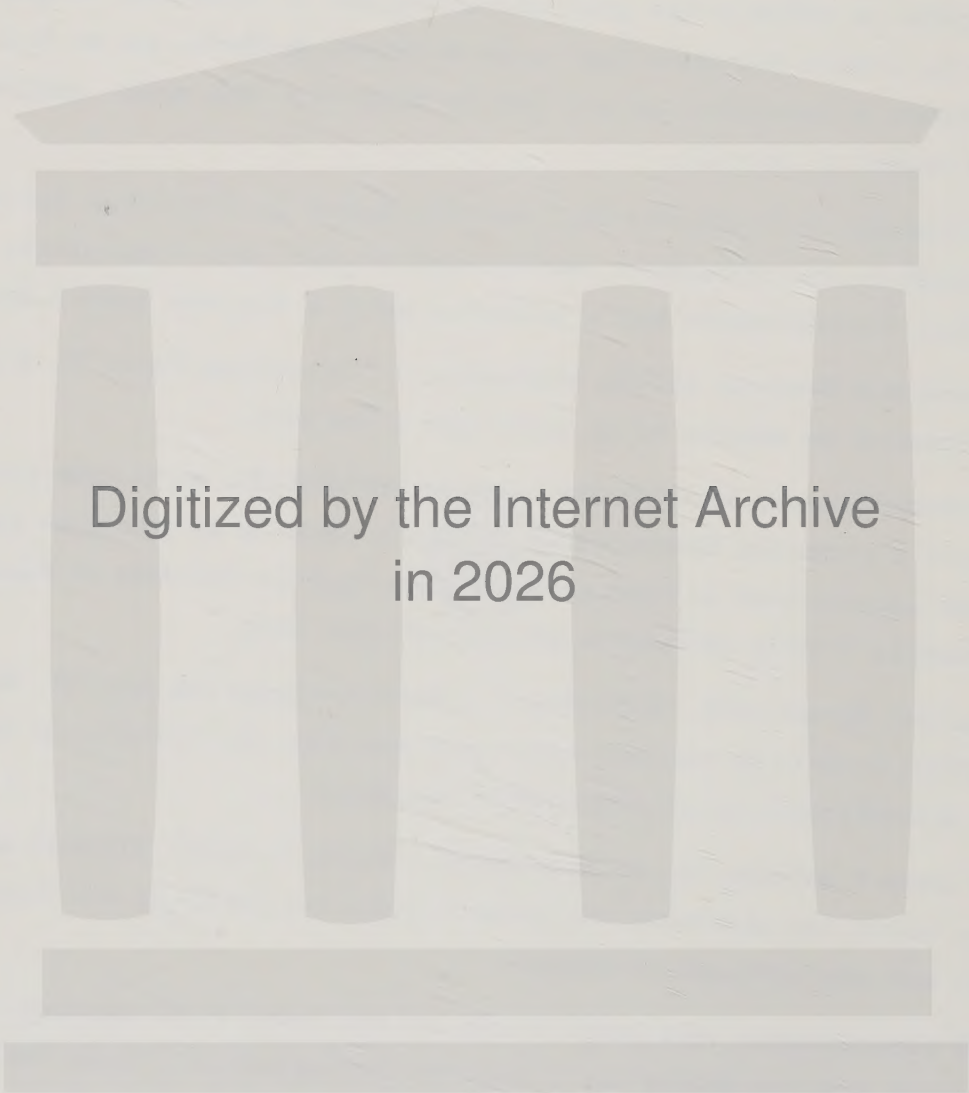
Je remercie Monsieur FAYARD, Professeur à l'Université Paris VI, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de participer à mon Jury.

J'assure Monsieur le Professeur Jacques PLUSQUELLEC, de ma très sincère gratitude pour l'attention bienveillante qu'il n'a cessé de me prodiguer depuis mon entrée aux Laboratoires de Physique de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures. Je le remercie d'avoir accepté de participer à mon Jury.

Monsieur Pierre AZOU, Professeur à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, a droit à toute ma reconnaissance pour son aide, ses conseils et les marques de bienveillance qu'il a temoigné à mon égard.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame Ludmilla HYSPECKA qui a bien voulu me donner les matériaux sur lesquels porte une partie de mes études. J'ai apprécié son aide efficace et devouée.

Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues et au personnel du département "gazs dans les Métaux" de l'Institut de Physique de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543902_0004

TABLE DES MATIERES

		Pages
INTRODUCTION		1
CHAPITRE I : PHENOMENES D'HYSTERESIS ET DE RELAXATION		4
I - 1	FOND CONTINU D'AMORTISSEMENT	4
I - 2	PHENOMENE DE RELAXATION	5
CHAPITRE II : ASPECT THEORIQUE DE L'INTERACTION INTERSTITIELS-DISLOCATIONS		7
II - 1	GENERALITES	7
II - 2	INTERACTION DISLOCATION - ATOME ETRANGER	7
II - 3	CONTRIBUTIONS DES INTERACTIONS A L'ENTHALPIE LIBRE	8
II-3.a	Interaction champ des déformations-champ des contraintes	8
II-3.b	Interaction de module	9
II-3.c	Interaction électrique	10
II-3.d	Interaction impuretés-défauts d'empilements	10
II-3.e	Interaction due à un ordre local	11
II - 4	INTERACTION HYDROGENE-DISLOCATIONS DANS LES METAUX	11
CHAPITRE III : MISE EN EVIDENCE DE L'INTERACTION INTERSTITIELS-DISLOCATIONS PAR LA METHODE DU FROTTEMENT INTERIEUR		15
III- 1	GENERALITES	15
III- 2	THEORIE DE KÖSTER	16
III- 3	THEORIE DE SCHÖECK	16
III- 4	MOUVEMENT PERPENDICULAIRE ET PARALLELE D'UN INTERSTITIEL SUR UNE DISLOCATION SOUMISE A UNE SOLLICITATION CYCLIQUE	17
III- 5	LARGEUR DU PIC D'ECROUISSAGE	18
CHAPITRE IV : CONCEPTION ET REALISATION DE L'APPAREILLAGE DE MESURE DU FROTTEMENT INTERIEUR		20
IV - 1	CHOIX DU MODE DE SOLLICITATION	20
IV - 2	MODE DE SOLLICITATION	20
IV - 3	FORME DES EPROUVETTES	20
IV - 4	MODE D'EXCITATION ET LECTURE DES MESURES	21
IV - 5	MESURE DE LA CAPACITE D'AMORTISSEMENT Q^{-1}	22
IV - 6	AMPLITUDE DE VIBRATION	24
IV - 7	MONTAGE DE L'EPROUVETTE	24

		Pages
IV - 8	ENCEINTE DE MISE EN TEMPERATURE	25
IV - 9	MESURE DU FROTTEMENT INTERIEUR	26
IV-9.1	Amortissement de l'air	26
IV-9.2	Influence du système de détection	26
IV-9.3	Perte d'énergie à l'encastrement	27
IV -10	ECROUISSAGE DES EPROUVETTES	27
IV -11	RELATION ENTRE N ET E	28
CHAPITRE V : MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE		29
V - 1	EXEMPLES DE MESURES	29
V - 1.1	Pic de SNOEK dû au carbone dans le fer	29
V - 1.2	Aluminium écroui à basse température	31
CHAPITRE VI : L'HYDROGENE DANS LE FER ET LES ACIERS		33
VI - 1	ETAT ET POSITION DE L'HYDROGENE DANS LE FER ET LES ACIERS	33
VI - 2	SOLUBILITE ET PENETRATION DE L'HYDROGENE	34
VI-2.1	Introduction de l'hydrogène par voie électrochimique	34
VI - 3	METHODES EXPERIMENTALES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS	35
VI-3.1	Traitement thermique	35
VI-3.2	Cellule d'électrolyse	36
VI-3.3	Cadmiage	37
VI-3.4	Appareil de dégazage	37
VI-3.5	Choix des alliages utilisés	37
CHAPITRE VII : MISE EN EVIDENCE DE L'INTERACTION HYDROGENE-DISLOCATIONS PAR LA METHODE DU FROTTEMENT INTERIEUR		39
CHAPITRE VIII : INTERACTION HYDROGENE-DISLOCATIONS DANS UN FER		41
VIII-1	GENERALITES	41
VIII-2	RESULTATS EXPERIMENTAUX	41
VIII-3	INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	42
VIII-4	REARRANGEMENT DE L'HYDROGENE SUR LES BOUCLES DES DISLOCATIONS LIBRES	44
CHAPITRE IX : PIC D'ECROUISSAGE DU A L'HYDROGENE DANS LES ACIERS		47
IX - 1	GENERALITES	47

Pages

IX - 2 PIC D'ECROUISSAGE DU A L'HYDROGENE DANS UN ACIER A 0,06% DE CARBONE 47

IX - 3 ETUDE D'UN PIC D'ECROUISSAGE DU A L'HYDROGENE DANS UN ACIER A 0,19% DE CARBONE 48

IX-3.1 Pic d'écrouissage dans un acier recuit 48

IX-3.2 Influence d'un vieillissement à 298 K après écrouissage 50

IX-3.2.a Variation du frottement intérieur d'un acier après écrouissage 50

IX-3.2.b Acier chargé à 230 K sans vieillissement à 300 K 51

IX-3.2.c Chargement à 300 K après maintien limité à 300 K 52

IX-3.2.d Chargement à 300 K après maintien prolongé à 300 K 54

IX-3.3 Vieillissement à 77 K 55

IX-3.4 Influence de l'écrouissage avant chargement en hydrogène 56

IX-3.5 Influence d'une précipitation du carbone après écrouissage 57

IX-3.6 Influence de l'écrouissage après-chargement 59

IX-3.7 Influence de la concentration en hydrogène dans l'acier 60

IX-3.8 Phénomènes apparaissants après disparition du pic 62

IX-3.9 Hydrogène dans l'acier trempé 64

X - 4 CONCLUSIONS 66

CHAPITRE X : L'HYDROGENE DANS LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Ni-C 70

X - 1 GENERALITES 70

X - 2 TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DANS LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Ni-C 71

X -2.1 Variation de Q^{-1} au cours d'un refroidissement continu a partir de 300 K 72

X -2.2 Variation de Q^{-1} au cours d'un chauffage à partir de 77 K 74

X - 3 ETUDE D'UN PIC DU AU CARBONE DANS UNE MARTENSITE RECEMMENT TREMPEE 76

X -3.1 Influence du pourcentage de martensite récemment trempée 76

X -3.2 Cycles de température 77

X - 3.3 Influence d'un traitement thermique de l'austénite de départ 77

X - 3.4 Influence de l'écrouissage 78

X - 3.5 Interprétation des résultats 79

X - 4 INTERACTION HYDROGENE-DISLOCATIONS DANS UN ALLIAGE Fe-Ni-C 80

X -4.1 L'hydrogène dans un alliage Fe-Ni-C récemment trempé 80

X -4.2 L'hydrogène dans un alliage Fe-Ni-C vieilli après trempe 81

		Pages
X - 5	INTERACTION HYDROGENE-DISLOCATIONS DANS UN ALLIAGE Fe-Ni	82
X - 5.1	L'hydrogène dans un alliage Fe-Ni récemment trempé	83
X - 5.2	L'hydrogène dans un alliage Fe-Ni vieilli après trempe	85
X - 5.3	Influence de l'écrouissage à l'état austénitique	87
X - 6	L'HYDROGENE DANS UN ALLIAGE Fe-Ni DE ZONE FONDUE	88
X -6.1	Cas de l'alliage récemment trempé	88
X -6.2	Cas de l'alliage vieilli après trempe	88
CHAPITRE XI : DISCUSSION		91
	CONCLUSION GENERALE	99

INTRODUCTION

Depuis le siècle dernier, de nombreux auteurs ont étudié les phénomènes relatifs à la présence de l'hydrogène dans le fer et ses alliages. La littérature correspondant à cette question comprend déjà quelques milliers d'articles de sorte qu'une étude critique même d'une faible partie des résultats en serait fort longue et ne permettrait pas d'en donner une image cohérente.

Le récent congrés international "Hydrogène dans le Métaux" tenu à l' Ecole Centrale des Arts et Manufactures (Mai 1972) a permis d'éclaircir certains points importants concernant principalement la fragilisation, la localisation ou la migration des protons vers les défauts de structure des métaux considérés.

a présence de petites quantités d'hydrogène (quelques 10^{-6}) dans le fer et les aciers altère leurs proprietés mécaniques. En particulier , ils deviennent fragiles à des degrés divers. De plus, leur spectre de frottement intérieur à basse température est modifié [82] [57] [69]. L'hypothèse d'une interaction entre l'hydrogène et les dislocations a été en premier formulée par P. Bastien et P. Azou [91], dans le but d'expliquer la fragilisation du fer et des aciers par l' hydrogène. Toutefois certains auteurs ont longtemps refuté l'existence d'une telle interaction [92].

Les méthodes utilesées pour mettre en évidence ces interactions dislocations-interstitiels sont très variées mais les plus prometteuses semblent être actuellement celles mettant en oeuvre les techniques du frottement intérieur.L'utilisation de cette technique dans le système très particulier qui est celui du fer-hydrogène est toutefois très délicate compte tenu de l'extrême mobilité du proton. Une dizaine des publications concernent ces études des phénomènes de relaxation intervenant en présence de l'hydrogène dans le fer à basse température.

WEINER et GENSAMER [66] pour la première fois en 1957 ont montré par la technique de frottement intérieur que l'hydrogène a un comportement similaire à celui du carbone dans le fer; en effet leurs expériences ont fait apparaître à relativement basses températures deux pics de frottement intérieur respectivement attribués à un saut des protons dans le réseau parfait et un saut similaire au voisinage des dislocations.

En 1961 HELLER [5] et en 1967 GIBALA [55] et HERMANT [64] confirment l' existence de ces deux pics. De même STURGES et MIODOWNIK [57] en 1969 ont étu-

dié l'influence du départ de l'hydrogène sur la hauteur du "pic d' écrouissage" attribué à une interaction hydrogène-dislocations.

Le mécanisme d'une interaction interstitiels-dislocations conduisant à l' apparition de ce pic de relaxation sous l'effet d'une contrainte cyclique est encore très contreversé. Trois théories principales ont été avancées ces dix dernières années.

1) D'après KÖSTER et al [52] la relaxation élastique mise en évidence est provoquée par un saut du type SNÖEK au voisinage des dislocations.

2) MURA et al [104] attribuent la présence du pic d'écrouissage aux formation et dissolution alternées des précipités d'interstitiels sur les dislocations oscillantes.

3) SCHÖECK [53] pense que la relaxation élastique est provoquée par le mouvement des boucles des dislocations libres sur lesquelles des atomes d' interstitiels se situent.

Les deux premières théories n'arrivent pas à expliquer l'ensemble des phénomènes observés expérimentalement; elles s'appuient surtout sur des relations empiriques ne permettant pas de traiter le problème dans son ensemble. Seule la théorie de SCHÖECK est developpée d'une manière quantitative rendant ainsi compte de l'ensemble des paramètres mis en jeu.

Dans un modèle atomique et pour un matériau suffisamment pur le frottement intérieur est en général attribué à des mouvements que les imperfections du réseau cristallin effectuent sous l'influence des vibrations. Il est évident que la présence d'interstitiels mobiles à une température suffisamment élevée modifie leur mouvement et conduit à l'apparition des phénomènes de relaxation. Le temps de relaxation dépend de l'aptitude des interstitiels à suivre les dislocations oscillentes et par là donc de l'importance de l'énergie de liaison interstitiel-dislocation. Cette énergie est de l'ordre de 0,10 eV seulement dans le système protons-dislocations dans le fer - α. Pour mettre en évidence ces phénoménes de relaxation dans le cas de l'hydrogène, il faut utiliser soit un fer dont la densité des dislocations est suffisamment importante en présence d'une faible concentration d'hydrogène soit un fer contenant une grande concentration d' hydrogène et une faible densité des dislocation. La plupart des chercheurs [55] [57] ont utilisé des écrouissages compris entre 10% et 90% (reduction d'aire) pour des

concentrations comprises entre 6 et 30.10^{-6}, et cela afin d'obtenir une intensité du pic suffisamment importante.Pour notre part, nous nous sommes attachés à étudier l'influence de l'hydrogène sur le frottement intérieur du fer et des aciers peu écrouis (0 à 12%). Ceci a été rendu possible par la réalisation d'un appareil de mesure opérant entre 77 et 400 K et présentant une sensibilité élevée,capable de détecter l'influence des protons pour des concentrations de l'ordre de 10^{-6} . La mise au point de cet appareil était rendue a priori difficile par les nombreux paramètres mis en jeu comme p.ex. écrouissage, chargement en hydrogène vieillissement après écrouissage ou après chargement, fréquence, température etc.

En outre, l'influence de l'hydrogène sur les phases martensitiques présentant une densité importante de dislocations, était pratiquement inconnue. Nous avons entrepris une étude systématique en présence ou non d'hydrogène d'alliages Fe-Ni-C, se transformant en martensite à basse température.
Le carbone est un élément qui favorise la fragilisation du fer par l' hydrogène; son influence sur l'interaction hydrogène-dislocations doit être envisagée aussi bien dans le cas des aciers ordinaires, que dans le cas d'une structure martensitique d'alliages Fe-Ni. L'aspect théorique de l'interaction dislocations-interstitiels, brièvement évoqué, fait ressortir la complexité du problème, mais doit permettre d'aboutir à des conclusions, liées surtout au réarrangement de l'hydrogène au sein de la structure considerée, ainsi que sur l'énergie de liaison des protons avec les dislocations.
Les résultats seront confrontés avec les théories proposées jusqu'à ce jour et pouvent apporter des éléments nouveaux susceptibles d'expliquer l' ensemble des phénomènes mis en évidence. La présence simultanée de l'hydrogène et des dislocations fait intervenir des phénomènes de relaxation. C'est pourquoi nous traiterons d'abord les données théoriques directement liées à ces phénomènes et nécessaires ultérieurement à l'interprétation et la discussion des résultats.

CHAPITRE I

PHENOMENES D'HYSTERESIS ET DE RELAXATION

I - 1 FOND CONTINU D'AMORTISSEMENT

Le frottement intérieur dû à l'hystérésis subsiste quand la fréquence tend vers zéro et provient de la non élasticité des matériaux ; il est généralement indépendant de la fréquence, mais dépend de l'amplitude de vibration. Il se traduit par une aire non nulle dans la représentation de la courbe de la déformation ε en fonction de la contrainte σ.

Ce type de frottement intérieur détermine le fond continu d'amortissement;il est en général intéressant d'opérer avec une amplitude maximale de déformation suffisamment faible pour avoir un fond continu d'amortissement réduit à toute température.

Dans le cas d'un métal ferromagnetique, les principales causes du phénomène d'hystérésis sont :

a) Les mouvements, sous l'effet de la sollicitation, des parois de Bloch limitant les domaines de WEISS [6][7].

b) Le déplacement des dislocations ; GRANATO et LUCKE [8] dans leur théorie supposent que les dislocations constituent un réseau où L_N est la distance entre deux ancrages (points triples) et L_C la distance entre deux épinglages dûs aux défauts ponctuels.

Pour de faibles amplitudes, le frottement intérieur dépend de la fréquence N, mais non de la déformation ε ; il est dû à la vibration des sous-segments des dislocations dans un milieu visqueux :

$$Q_B^{-1} = K_1 \cdot N \cdot \Lambda \cdot l^4$$

où K est une constante caractéristique du métal, de ses impuretés etc. et Λ la densité des dislocations.

On a

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_N} + \frac{1}{L_C}$$

Au delà d'une contrainte critique σ_c (fonction pour un métal donné du nom-

bre et de la nature des défauts, de la température etc.) un des points d'épinglage des dislocations peut céder, ce qui entraîne un arrachement "catastrophique" de tous les autres ; la valeur de σ_c décroît, quand la mobilité des dislocations augmente.

Ce frottement intérieur fonction de l'amplitude ne sera donc observable qu'au delà certain seuil, généralement d'autant plus élevé que la température est plus basse, le métal moins pur, et plus fortement écroui.

Sur la figure 1 nous avons tracé pour un acier à 0,19% de carbone la variation de Q^{-1} en fonction de ε_M pour deux températures : 298 et 77 K. Il apparaît que Q^{-1} est indépendant de ε_M , à 298 K, pour des déformations inférieures à 5.10^{-5} . Cette valeur nous définit une limite à ne pas dépasser au cours des expériences présentées dans ce travail.

1 - 2 PHENOMENE DE RELAXATION

Ce phénomène est dû au retard avec lequel l'equilibre interne d'une structure s'adapte aux variations des conditions extérieures. Lors d'une sollicitation sinusoîdale, ce retard introduit par exemple un déphasage φ entre la contrainte et la déformation et engendre un frottement intérieur Q^{-1} tel que: $Q^{-1} = t\,g\,\varphi$. Cépendant des phenomènes de relaxation plus complexes peuvent intervenir. Les pics d'écrouissage dû a l'hydrogène que nous rencontrerons ultérieument,dans le fer ou les aciers, en sont des exemples.

Ce frottement intérieur dépend évidemment de la fréquence de vibration N ; quand la relaxation peut être définie par la donnée d'un "temps de relaxation unique",τ , l'amortissement est négligeable pour $2\pi N\tau \ll 1$ et $2\pi N\tau \gg 1$.
Dans ce premier cas, la fréquence est si élevée que l'equilibre interne ne peut s'adapter aux conditions extérieures ; dans le second, elle est si basse que l'équilibre se rétablit à tout moment.

Le calcul [9] montre que Q^{-1} est de la forme :

$$Q^{-1} = K \cdot \frac{2\pi N\tau}{1 + (2\pi N\tau)^2} \qquad (1)$$

le maximum de cette expression est atteint pour $2\pi N\tau = 1$; K est indépendant de N et de τ et caractérise "l'intensité de relaxation".

Des nombreux phénomènes de relaxation sont thermiquement activés. Le temps

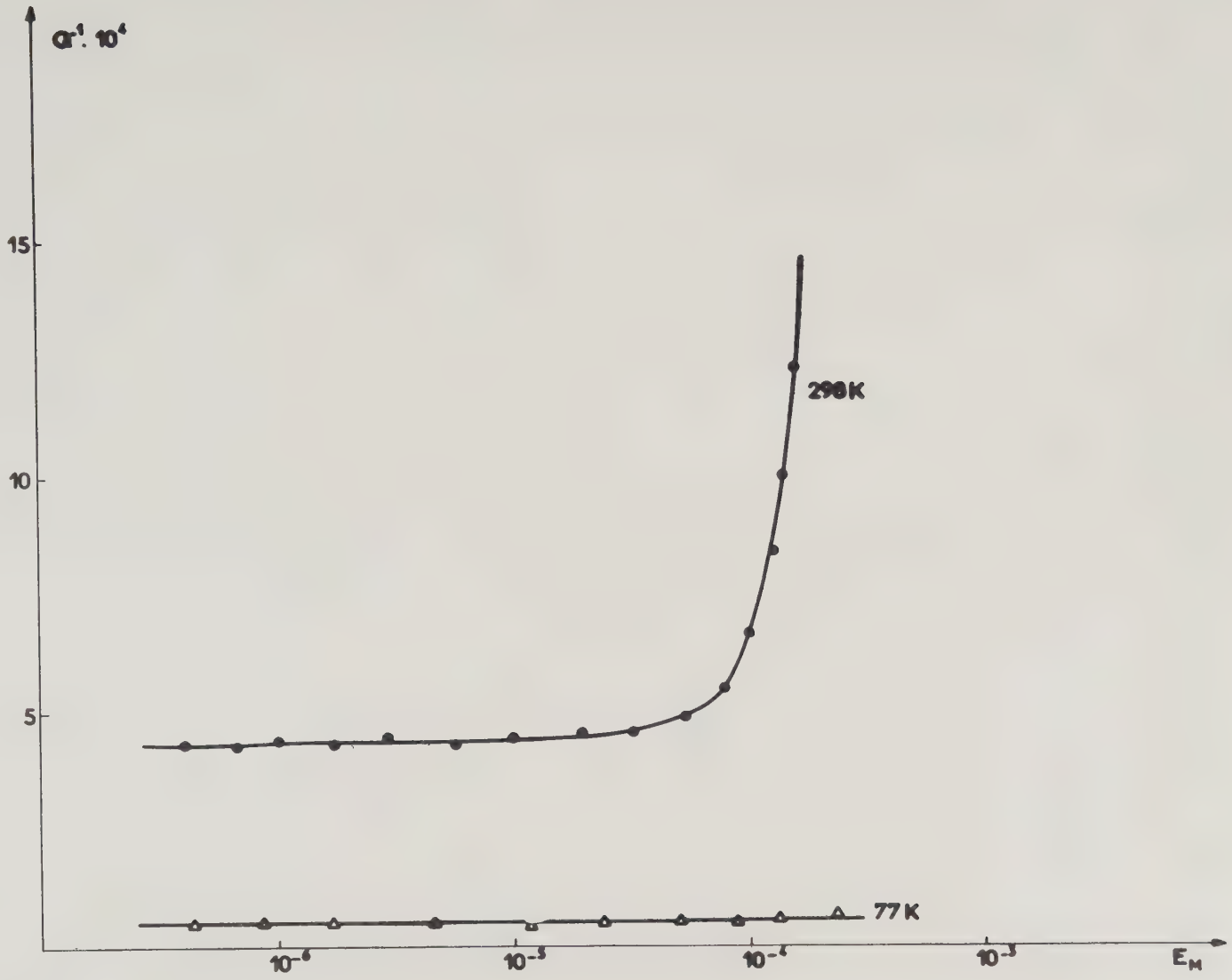


Figure 1 Variation du frottement intérieur en fonction de la déformation unitaire maximale (Acier B).

de relaxation, auquel correspond l'énergie d'activation ΔH, suit la loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_o \cdot \exp \frac{\Delta H}{R T} \qquad (2)$$

τ_o est une constante appelée "temps limite", $\nu_o = \frac{1}{\tau_o}$ étant le facteur de fréquence R, la constante des gaz parfaits.

Il est possible de mesurer le frottement intérieur en opérant à fréquence constante, par variation de la température. Le maximum sera observé à la température T_{max} définie par la condition (2). Si l'on fait croître la fréquence, la température du pic variera dans le même sens.
La fréquence pour laquelle Q^{-1} est maximale est obtenue lorsque $2\pi N\tau = 1$; elle dépend de la température T à laquelle la mesure est effectuée.
L'énergie d'activation peut de ce fait être obtenue à partir des températures T_1 et T_2 du sommet des pics observés pour des fréquences N_1 et N_2 :

$$2\pi N_1 \tau_o \exp \left(\frac{\Delta H}{R T_1} \right) = 2\pi N_2 \cdot \tau_o \exp \left(\frac{\Delta H}{R T_2} \right) = 1$$

$$\text{Log} \frac{N_1}{N_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \qquad (3)$$

Si Log N est porté en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $\Delta H/R$ et d'ordonnée à l'origine Log τ_o.

La largeur à mi-hauteur du pic d'equation :

$$Q^{-1} = K \cdot \frac{2\pi N\tau}{1 + (2\pi N\tau)^2}$$

peut aussi être reliée à l'energie d'activation. On voit simplement que si T_A et T_B sont les températures pour lesquelles le frottement intérieur est moitié de sa valeur maximale :

$$\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) = 2{,}35 \qquad (4)$$

cette formule permet de calculer ΔH dans le cas où le fond continu d'amortissement, ainsi que $1/T_A$ et $1/T_B$ sont connus.

CHAPITRE II

ASPECT THEORIQUE DE L'INTERACTION INTERSTITIELS-DISLOCATIONS

II - 1 GENERALITES

Les propiétés mécaniques d'un cristal sont généralement trés influencées par la concentration et la nature des impuretés introduites au sein du cristal. Ce phénomène est principalement dû au fait que les atomes en solution empêchent les dislocations de se mouvoir librement. Les caractéristiques de son mécanisme ont été bien mis en évidence par COTTRELL et NABARRO [35] [36]. L 'interaction entre un soluté et les dislocations, entraine la migration vers les dislocations avec formation d'un nuage de COTTRELL.

Du point de vue thermodynamique, lorsque les atomes d'un soluté interagissent avec les dislocations les places occupées par ces atomes ne sont pas distribuées au hasard. Un gradiant de concentration est établi à partir du corps de la dislocation vers le réseau parfait. FIORE et BAUER ont supposé, qu' à l'intérieur d'un solide, contenant un certain nombre de dislocations et une concentration donnée de soluté, un équilibre dynamique peut exister. Ainsi, si G représente la fonction de Gibbs relative à cet équilibre :

$$G = H - TS$$

où S et H désignent l'entropie et l'enthalpie du solide, T étant sa température absolue [37] . A des temperatures relativement hautes , TS prédomine et un état désordoné est obtenu, tandis que l'état ordonné apparaît à des températures relativement basses.

II - 2 INTERACTION DISLOCATION - ATOME ETRANGER

Le plan de glissement d'une dislocation coin sépare le cristal en deux régions, d'une part en une région comprimée, de l'autre en une région dilatée . Il est évident, que les atomes étrangers en insertion ainsi que ceux en substitution, mais d'une taille plus importante que celle des atomes du solvant , auront tendance à se loger dans une région dilatée.
Considerons le cas le plus simple d'une dislocation coin dont la ligne est parallèle à une direction OZ; dans le système d'axes représenté sur la figure 2 le point (0,0,0) est occupé par un atome d'impureté se trouvant à une distance r de la dislocation coin.

L'ensemble dislocation-atome étranger est caractérisé par une enthalpie libre

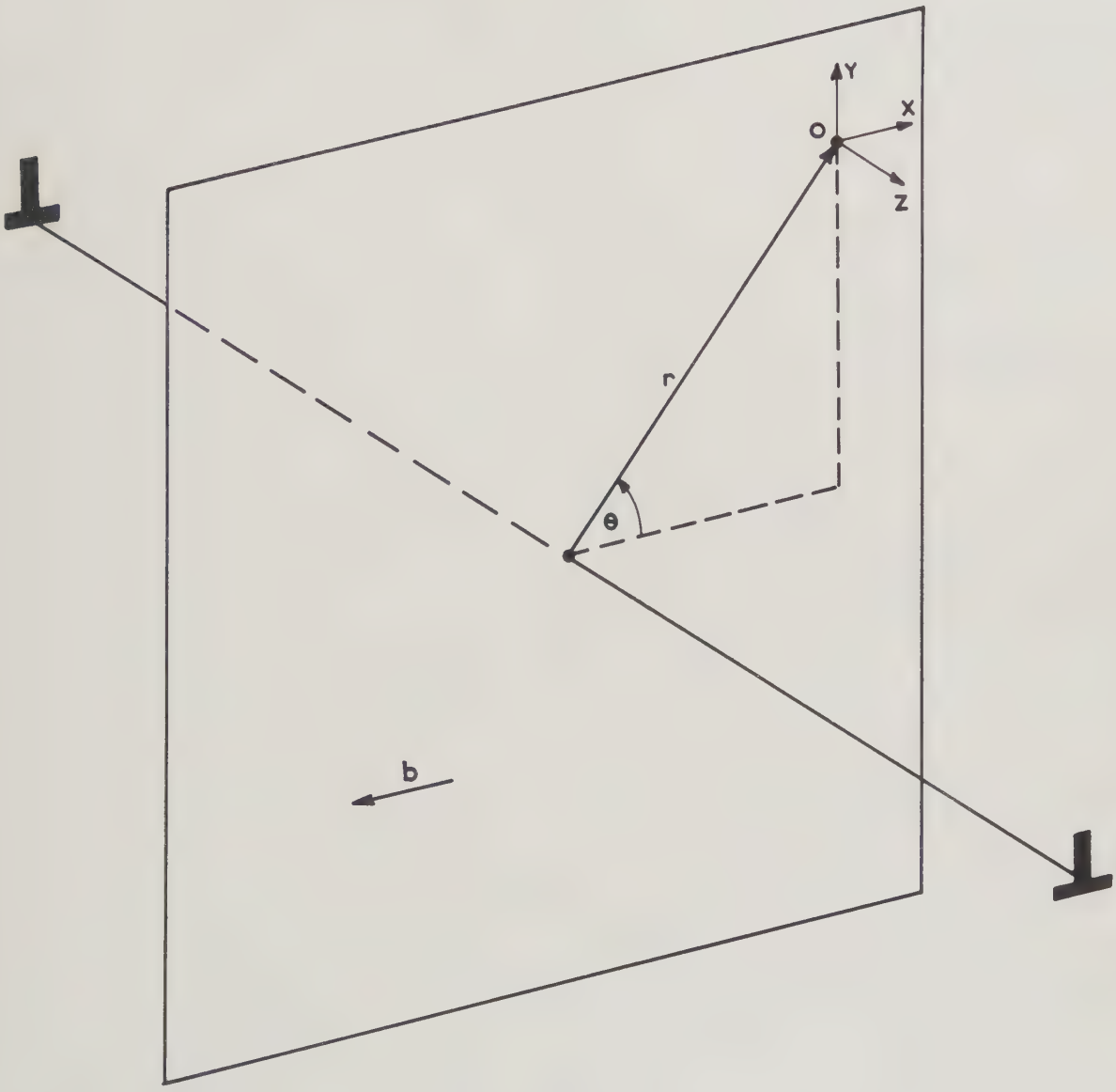


Figure 2 Dislocation coin parallèle à l'axe des Z; atome de soluté situé au point (0,0,0).

d'interaction $\Delta G(r)$, définie par la variation de l'énergie libre du solide, lorsque l'atome de soluté migre de l'infini jusqu' à la position finale r, soit donc :

$$\Delta G(r) = G(r) - G(\infty)$$

L'interaction maximale est obtenue lorsque $r = 0$; soit $\Delta G(0) = Gs$, où Gs représente l'enthalpie libre de saut de l'atome à partir du réseau idéal vers la dislocation.

On aura $Gs = Hs - TSs$, où Gs indique l'amptitude de l'atome étranger à piéger la dislocation.

Il est possible de traiter ce même problème dans le cas d'un nuage d'atomes autour d'une dislocation; il suffit pour cela de définir une fonction de distribution et uneentropie de configuration. On n'entrera pas ici dans les détails du problème, car ils sont complexes, et on s'intéressera plutôt aux termes qui composent l'enthalpie libre de l'interaction.

II - 3 CONTRIBUTION DES INTERACTIONS A L'ENTHALPIE LIBRE

Il a été admis précédemment qu'une interaction dislocation-atome étranger (ou interstitiel) existe. Cette interaction a été mise en valeur par $\Delta G(r)$, elle même dépendant de $\Delta H(r)$ et $\Delta S(r)$. Il convient donc d'analyser maintenant les facteurs qui influencent $\Delta H(r)$ et $\Delta S(r)$, lesquels correspondent à des interactions de types différents. On peut les résumer ainsi :

a) Interaction élastique entre le champ des déformations produit par l'impureté et le champ des contraintes de la dislocation.

b) Interaction due à une différence de module élastique.

c) Interaction électronique ou électrique.

d) Interaction avec les défauts d'empilements.

e) Interaction due à un ordre local.

II - 3.a Interaction champ des déformations - champ des contraintes

Le mécanisme de cette interaction a été traité en détail par COTTRELL et BILBY [39] [38], elle est actuellement l'interaction la plus connue.

D'après ces auteurs, la présence d'atomes étrangers conduit généralement à une distortion du réseau de celui du solvent. Le soluté se comporte comme une inclusion élastique donnant lieu à un champ de déformations. Ce champ interagit,à son tour, avec le champ des contraintes de la dislocation, et a comme conséquence la

II - 3.c Interaction Electrique

COTTRELL a montré [42], qu'une dislocation est entourée d'un champ électrique , qui pourrait aussi interagir avec le champ électrique d'un atome en solution. Une telle interaction a tendance à placer l' atome en solution dans une position telle que l'énergie électrostatique soit minimale. La dislocation se comporte comme un dipole et interagit avec la soluté, qui, lui, possède une charge électrique positive ou négative. COTTRELL et ses collaborateurs ont exprimé d'une manière quantitative cette interaction électrique ΔH_c de la forme:

$$\Delta H_c = \frac{-4}{15} q \cdot E_F \cdot \delta$$

δ étant la déformation locale introduite dans le solide par le champs des contraintes de la dislocation, E_F , l'énergie d'un électron sur la surface de Fermi du solide supposé idéal, q, la charge électronique du soluté.

Cette énergie d'interaction est en général relativement faible. Dans le cas d'alliages de substitution du cuivre elle est de l'ordre de $0,15\,\Delta H_a$. Un soluté qui admet une charge q négative va être attirée par la partie compriméé de la dislocation coin, tandis qu'une charge positive va être attirée par la partie dilatée de la dislocation coin. Il semble pourtant que la valeur réelle de ΔH_c soit sous-estimée ; en effet des essais de résonance magnetique nucléaire [43] mettent en évidence des charges q supérieures à celles évaluées par COTTRELL.

II - 3.d Interaction impuretés - défauts d'empilements

Nous avons évoqué précédemment les contributions élastiques et électriques sur l'énergie d'activation de sauts d'atomes etrangers à partir du réseau parfait sur les dislocations parfaites de vecteur de BÜRGERS minimal en module.
Mais, très fréquement, il est possible pour certaines dislocations de se dissocier en deux dislocations partielles (comportant un vecteur de BÜRGERS inférieur) séparées par un ruban de défaut d'empilement.
Il est évident que les deux dislocations partielles interagiront avec le soluté de la même manière que les autres dislocations, mais ce n'est pas le cas pour le ruban du défaut d'empilement, connectant les deux dislocations partielles. Cette interaction a été étudiée par SUZUKI [44] qui considère que le défaut d'empilement est une surface interne, capable d'absorber des atomes en solution.Une énergie de solution a été envisagée, qui est, en général, appelée [41] interaction

chimique, à cause de l'argument thermodynamique avancé.

Si γ représente l'énergie libre du défaut d'empilement, $\bar{c}$ la concentration (fraction atomique) moyenne du soluté, Z le nombre de coordination, c_o la fraction atomique du soluté sur les défauts, Φ l'énergie d'interaction soluté-soluté, Ω le volume atomique, G_d s'écrit alors :

$$G_d = \left(\frac{\Omega}{h}\right)\left(\frac{d\gamma}{d\bar{c}}\right)\left(1 - Zc_o\Phi\right)$$

Cette formule a été obtenue en considérant une solution thermodynamique régulière. L'interaction chimique apparaît, dans l'ensemble, très faible par rapport à ΔH_a.

II - 3.e. Interaction due à un ordre local

Si l'énergie d'interaction soluté-soluté, Φ , est différente de zéro , comme c'est généralement le cas, les atomes en solution solide ne sont pas alors distribués au hasard, mais un certain ordre s'établit autour des dislocations. Lorsque celles-ci se déplacent dans leurs plan de glissement leur mouvement entraîne un désordre partiel et une augmentation de l'énergie interne du matériau. Le travail nécessaire pour maintenir ce mouvement représente l'énergie libre d'interaction due à un ordre partiel. FISHER [45] attribue le durcissement des solutions solides à l'établissement d'un ordre local, pour lequel l'énergie correspondante s'exprime par :

$$\Delta H_e = c\,(r,\ .Z.\ \Phi$$

Lorsque les atomes du soluté s'attirent ($\Phi < 0$), l'interaction en question contribue aux sauts des atomes interstitiels sur les dislocations. Dans le cas des solutions très diluées ΔH_e peut être négligeable par rapport aux autres types d'interactions.

II - 4 INTERACTION HYDROGENE-DISLOCATIONS DANS LES METAUX

Avant d'aborder le problème essentiel de l'interaction hydrogène - dislocations, examinons la possibilité d'existence d'une interaction hydrogène - hydrogène dans le réseau métallique.La loi de SIEVERTS n'est pas entièrement suivie même à des concentrations relativement faibles [48] ; il semble donc que Φ_H soit différent de zéro (Φ_H : énergie d'interaction hydrogène - hydrogène). Si l'hyd-

rogène pouvait céder son électron à la bande d du fer, on devait constater un bon accord des résultats expérimentaux avec la loi idéale de SIEVERTS [49]. Celle-ci n'étant pas satisfaite même pour des faibles concentrations [48] il faut envisager l'existence d'une interaction hydrogène - hydrogène qui serait d'attraction ($\Phi_H < 0$).

Le fait que l'hydrogène produit une certaine distortion du fer-α, et qu'en solution métallique, il présente probablement la forme d'ion, renforce l'hypothèse d'une interaction possible avec les dislocations, lacunes, défauts d'empilement, interfaces etc. PLUSQUELLEC [33] a d'ailleurs montré que la présence de l'hydrogène pour des aciers mi-dur ou extra doux modifie leur limite supérieure d'élasticité.

Il est actuellement bien reconnu, que la mobilité de l'hydrogène est bien plus importante que celle d'autres interstitiels ; c'est pourquoi il est capable d'acquérir rapidement la distribution nécessaire, permettant d'uniformiser le potentiel chimique G dans un champ des contraintes inhomogènes.

Dans le cas d'une interaction purement élastique entre l'hydrogène et une dislocation coin, l'hydrogène doit se fixer dans la partie dilatée. Une dislocation vis présente une dilatation nulle, ce qui exclue une interaction élastique importante.

Certains auteurs ont mis en évidence une interaction hydrogène - défauts d'empilement [50] . Cette interaction se traduit par une véritable adsorption, sur la surface comprise entre les dislocations partielles. De ce fait l'hydrogène réduit l'énergie des défauts d'empilement ; l'énergie d'interaction résultante semble être inférieure ou égale à l'interaction dislocation totale - hydrogène.

Les interactions de l'hydrogène avec les interfaces solide - solide, c. à d. les joints de grains, et surtout les interfaces métal - cavités ou vides internes sont actuellement peu connues. ORIANI [51] a montré, que dans l'acier et en absence d'écrouissage à froid, les interfaces solide - solide sont des sites de piégeage aussi importants ou même plus importants que les dislocations. Dans le cas d'un écrouissage à froid, les surfaces portant des microfissures jouent un rôle plus important que les dislocations pour le piégeage de l'hydrogène.

Considérons maintenant un acier ou un fer quelconque. Dans leur structure ils existent deux sortes de sites capables de piéger l'hydrogène.

La grande majorité sont des sites normaux ou ordinaires, les autres ce sont des sites de piégeage ou extraordinaires.
Dans la suite, nous nous limiterons au cas relativement simple des dislocations dans un réseau parfait ; soit, alors, E_s l'énergie d'activation de saut de l'hydrogène du réseau vers les dislocations ; cette énergie, ainsi définie, est une quantité négative.

Il a été indiqué précédemment (cf.II-1), qu'un équilibre local existe entre deux populations d'un même soluté; l'une dans le réseau parfait, l'autre dans le champ des contraintesd'une dislocation. Généralisons cela dans l'ensemble du solide et supposons qu'un équilibre simple existe entre l'hydrogène dans le réseau du fer et sur ses dislocations :

$$K = \frac{a_d}{a_r}$$

où a_d représente l'activité de l'hydrogène dans les sites de piégeage, et a_r l'activité des protons dans le réseau parfait.

Admettons, qu'aucune interaction n'existe entre deux sites occupés ($\Phi = 0$), il vient :

$$a_d = \frac{x_d}{1-x_d} \quad \text{et} \quad a_r = \frac{x_r}{1-x_r}$$

où x_d et x_r sont les fractions atomiques de l'hydrogène dans le réseau et sur les dislocations respectivement définies par les rapports n_{dh}/n_d et n_{rh}/n_r où n_{dh} et n_{rh} sont les nombres des sites par unité de volume occupés par l' hydrogène sur les dislocations et dans le réseau du fer, n_d et n_r étant le nombre des sites totaux. Il en résulte que si, en plus des conditions précédentes, x_d et x_r sont négligeables devant 1, c. à d. en présence des faibles quantités d'hydrogène, alors :

$$K = \frac{x_d}{x_r}$$

La thermodynamique nous permet d'exprimer cet équilibre par :

$$RT \log \frac{x_d}{x_r} = E_s$$

soit :

$$\frac{x_d}{x_r} = K = \exp \frac{E_s}{RT} \qquad (5)$$

Nous verrons dans la suite que nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec cette relation, laquelle répond aux conditions suivantes :

a) existence d'un équilibre local autour des dislocations présentes dans le fer.

b) solutions extrêmement diluées c. à d. $x_d \ll 1$; en conséquence, aucune interaction existante entre atomes d'hydrogène en solution $\Phi_H = 0$.

c) contribution de l'entropie négligée.

ORIANI [51] a montré que l'ensemble des travaux sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans le réseau du fer-α, sont conformes au fait que E_s est de l'ordre de 6 a 7 kcal/mole. Il déduit que, le rapport entre l'hydrogène dans le réseau et celui sur les dislocation est de 7/30, et qu'il ne varie pas tellement avec les variations des facteurs comme l'écrouissage et la concentration totale en hydrogène.

CHAPITRE III

MISE EN EVIDENCE DE L'INTERACTION INTERSTITIELS - DISLOCATIONS PAR LA METHODE DU FROTTEMENT INTERIEUR

III - 1 GENERALITES

La présence d'interstitiels comme le carbone, l'azote et l'hydrogène dans le fer provoque l'apparition de deux pics de frottement intérieur.

Le premier apparaît à des températures relativement basses, la cause de sa présence étant le saut des interstitiels dans le réseau parfait du métal; il est fréquemment appelé "pic de SNOEK".

Le second se situe à des températures relativement hautes et il est dû à une interaction interstitiels - dislocations ; il est généralement appelé "pic d'écrouissage".

Notons que ces deux pics sont des pics de relaxation se déplaçant dans l'échelle des températures, lorsque la fréquence est modifiée.

En dehors de ces deux pics existe un fond continu d'amortissement dû à l'énergie dissipée par l'oscillation des dislocations. Ce frottement intérieur peut donner une précieuse indication sur l'aptitude des dislocations de se mouvoir dans leur plan de glissement. Pour une température donnée, la présence d'interstitiels mobiles sur les dislocations va en modifier leur mouvement.
L'étude de ce phénomène en fonction de la température conduit à l'apparition d'un pic de relaxation dont les caractéristiques dépendent directement de la nature et de l'intensité de la force de liaison entre les interstitiels et les dislocations. De ce fait il est possible d'exploiter ces résultats, afin d'etudier les différents types d'interaction entre les interstitiels et les dislocations. Aux températures relativement basses, ces interstitiels peuvent être considérés comme immobiles. Ils constituent, alors, des points d'ancrage des dislocations . La théorie proposée par GRANATO et LUCKE [7] permet de traiter cette question quantitativement dans le cadre du frottement intérieur.
Pour notre part, nous avons considéré le cas où les points d'ancrage sont mobiles et peuvent ainsi suivre le mouvement des dislocations. Ceci nous a permis d'éclaircir un certain nombre de phénomènes liés au mécanisme d'interaction hydrogène - dislocations conduisant à l'apparition du pic d'écrouissage.

III - 2 THEORIE DE KÖSTER

Afin d'expliquer l'apparition du pic d'écrouissage dû au carbone, KÖSTER et ses collaborateurs [52] ont envisagé une réorientation des interstitiels au voisinage des dislocations. Cette réorientation est réalisée grâce à un saut du type SNOEK dans le corps même de la dislocation. La théorie de KÖSTER n'a pas pu être developpée quantitativement, et dans son état actuel n'arrive pas à expliquer l'ensemble des phénomènes observés. Elle constitue, toutefois, encore pour un grand nombre de chercheurs le principal argument de la présence du pic d'interaction interstitiels - dislocations.

III - 3 THEORIE DE SCHÖECK

SCHÖECK a proposé une théorie capable d'expliquer quantitativement la forme et le mécanisme de l'interaction interstitiels - dislocations. Il a suggeré, que la relaxation élastique conduisant à l'apparition du pic d'écrouissage est provoquée directement par le mouvement des dislocations qui entrainent leurs atmosphères d'impuretés.

Les atomes responsables de l'apparition du pic sont supposés mobiles à la température de son maximum tandis que les groupes ou précipités d'atomes formés sur les dislocations sont considerés comme des points d'ancrage immobiles.

Le temps de relaxation correspondant au modèle de SCHÖECK peut s'ecrire :

$$\tau = \frac{l_o^2 \cdot kT}{8\beta \cdot D \cdot \Delta l} \qquad (6)$$

où β est la tension de la dislocation ligne, l_o est la longueur moyenne des boucles des dislocations libres, Δl la longueur moyenne de séparation entre les interstitiels sur les dislocations, D le coefficient de diffusion de l'interstitiel dans le réseau parfait du métal. SCHÖECK a développé la formule (6) en introduisant la fraction atomique des interstitiels sur les dislocations x_d et en supposant une distribution normale des boucles des dislocations libres:

$$\tau = \frac{9\pi R^2 \cdot kT}{16\ 3\ G\ b^5} \cdot \frac{x_d \cdot l_o^2}{D} \qquad (7)$$

où b est le vecteur de Burgers de la dislocation et G le module de cisaillement; R représente le rayon du cylindre d'action de la dislocation à l'intérieur de la-

quelle les atomes présents participent à la formation du pic d'écrouissage. Pour une microstructure donnée du sclide la relation (7) devient :

$$\tau = (K \cdot T) \frac{x_d \cdot l_o^2}{D} \qquad (8)$$

Le mérite de la théorie de SCHÖECK a été d'avoir pu rallier la concentration des interstitiels et la longueur moyenne des dislocations libres avec la température du maximum du pic.

En régle générale, au maximum d'un pic de relaxation on a $\omega\tau_m = 1$, τ_m étant le temps de relaxation du processus d'interaction interstitiels - dislocations à la température de ce maximum. La théorie de SCHÖECK prévoit qu'une diminution de la concentration x_d ou de la longueur moyenne des boucles libres l_o modifie τ ; dans un tel cas et pour une fréquence donnée , le maximum du pic doit évoluer dans l'échelle des températures afin que la relation (8) soit respectée.

Nous verrons dans la suite que nos résultats sont en bon accord avec la théorie de SCHÖECK. Toutefois, à la lumière de nos observations expérimentales,nous montrerons que cette théorie néglige certains points importants, en particulier, le mouvement parallèle des interstitiels le long d'une dislocation ligne.

III - 4 MOUVEMENT PERPENDICULAIRE ET PARALLELE D'UN INTERSTITIEL SUR UNE DISLOCATION SOUMISE A UNE SOLLITATION CYCLIQUE

L'inconvéniant majeur de la théorie de SCHÖECK est qu'elle ne rend pas compte d'une façon satisfaisante de l'intensité de relaxation et surtout qu'elle ne prend en considération qu'un mouvement perpendiculaire de l'interstitiel par rapport aux dislocations lignes.

En outre, l'intensité de relaxation calculée par SCHÖECK est proportionnelle à $\Lambda.l_o^2$, où Λ est la densité de dislocations dans le métal considéré.On remarque que la concentration x_d n'intervient pas. Or, il apparaît que l'intensité maximale de relaxation dépend de la concentration x_d dans les domaines où celle-ci est relativement faible [64] [82].

En ce qui concerne le mouvement parallèle de l'interstitiel par rapport à une dislocation ligne, c. à d. sa possibilité de migrer le long de la dislocation de site en site, nous considérons une dislocation coin au repos.
Celle-ci peut être représentée par une ligne délimitée par un nombre donné de ca-

ses, n (sites de piégeage) dans lesquelles un certain nombre d'interstitiels, n_d, sont placés (Fig. 3). Si cette dislocation est soumise à une sollicitation cyclique de faible amplitude ($\sigma < \sigma_c$), OREN et BAUER [54] ont montré que les points d'ancrage sur une dislocation sont soumis à une force; cette force peut être décomposée suivant deux directions :

-L'une $F_\perp$, perpendiculaire à l'axe de la dislocation, et située dans son plan de glissement ;

-L'autre $F_{//}$, parallèle à la dislocation ligne au repos.

La force $F_{//}$ est dirigée vers la boucle de la dislocation la plus petite, ce qui provoque un réarrangement des points d'ancrage mobiles dans son corps sous l'effet d'une contrainte cyclique. Ce réarrangement tend à grouper les atomes mobiles et à les diriger vers les points d'ancrage immobiles.
Si la température est suffisamment haute, ce réarrangement est reversible, c.à d. que les points d'ancrage reviennent à leur position initiale sous l'impulsion de l'agitation thermique, lorsque la contrainte cyclique cesse.
Si la température est relativement basse ou si il existe une interaction attractive entre les points d'ancrage eux mêmes, il devient alors possible que ce réarrangement soit irréversible.

Le mouvement parallèle présente une énergie d'activation $E_{//}$ inférieure à celle du mouvement perpendiculaire $E_\perp$. Soit $v_\perp$ la vitesse de saut de l' interstitiel pour une diffusion perpendiculaire et $v_{//}$ la vitesse de saut pour une diffusion parallèle, on aura [54] :

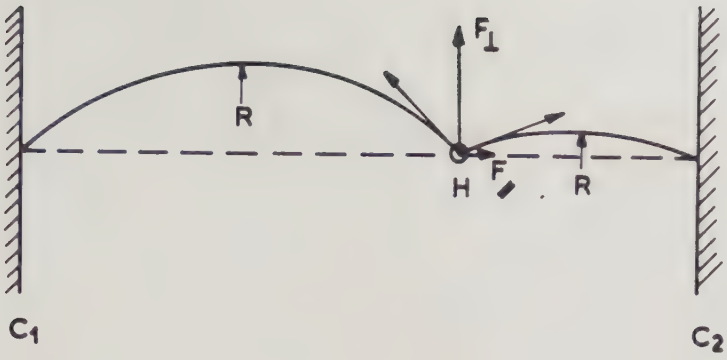
$$v_\perp = (D_{o\perp} F_\perp / kT) \exp(-E_\perp / kT) \quad \text{et} \quad v_{//} = (D_{o//} F_{//} / kT) \exp(-E_{//} / kT)$$

$D_{o\perp}$ et $D_{o//}$ désignent respectivement les termes preexponentiels des coefficients de diffusion des deux mouvements ainsi envisagés. Généralement $D_\perp$ est inférieur à $D_{//}$ [83] .

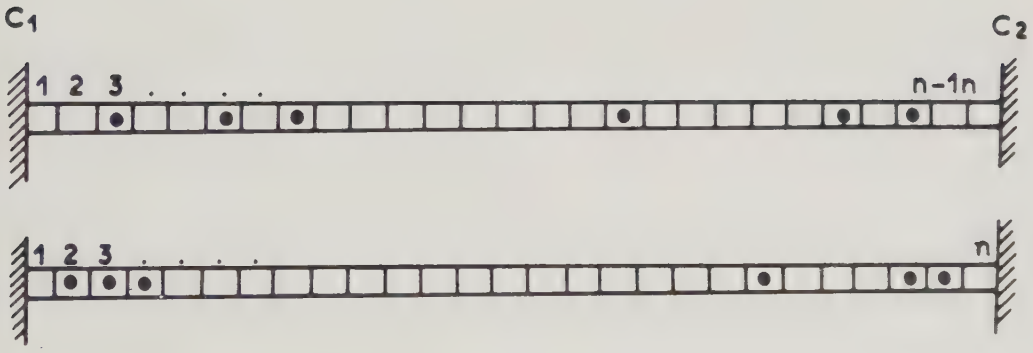
III - 5 LARGEUR DU PIC D'ECROUISSAGE

Dans pratiquement tous les cas, les pics d'écrouissage ont une largeur a mi-hauteur très supérieure à celle du pic théorique, lequel correspond à un seul temps de relaxation pour une même énergie d'activation.

NOWICK et BERRY [65] ont montré qu'un pic de relaxation pouvait être décrit à l'aide d'une distribution Gaussienne des logarithmes des temps de relaxa-



a) Dislocation coin soumise à une sollicitation cyclique ancrée au point H.



b) Groupement des points d'ancrage mobiles sur une dislocation ligne soumise à une sollicitation cyclique.

Figure 3

tion. Dans ce but, ils ont introduit une nouvelle variable $Z = \ln \frac{\tau}{\tau_m}$ où τ_m est le temps de relaxation le plus probable.

La fonction de distribution normalisée $\Psi (\ln \tau)$ se présente sous la forme :

$$\Psi (Z) . = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \exp (-b^2 Z^2) \quad = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \exp - \left(\frac{Z}{\beta}\right)^2$$

où b est le paramètre de la distribution Gaussienne envisagée et où $\beta = b^{-1}$ correspond à la valeur pour laquelle l'étendue de la distribution est en moitié de sa valeur maximale. Lorsque $\beta = 0$, cette expression est équivalente à celle obtenue pour un seul temps de relaxation ; plus la valeur de β est grande, plus l'étendue de la distribution est importante. Aprés traitement sur ordinateur du problème, NOWICK et BERRY [65] ont établi des tables permettant, pour le même β, la comparaison de la distribution obtenue expérimentalement avec la distribution théorique.

Pour un pic d'écrouissage donné, il est possible d'estimer β en reportant le pic sur un graphique, dont les ordonnées correspondent à $\frac{Q^{-1}}{Q^{-1}_{max}}$, et les absisses à $x' = \frac{2,3\ R}{H} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)$, avec H : énergie d'activation la plus probable du processus d'interaction, T_m : température du maximum du pic.

Certains travaux [56][55] sur l'interaction carbone-dislocations et hydrogène - dislocations ont montré, qu'il est possible de décrire leur pic d'ecrouissage par une distribution Gaussienne des temps de relaxation, laquelle paraît similaire à celle des carrés des longueurs de boucles des dislocations libres.

CHAPITRE IV

CONCEPTION ET REALISATION DE L'APPAREILLAGE DE MESURE DU FROTTEMENT INTERIEUR

La méthode généralement utilisée pour mesurer à la fois le module d'élasticité et le frottement intérieur d'un solide consiste à faire vibrer une éprouvette de forme adaptée à l'un de ses modes propres ; la fréquence de vibration correspondant à l'un de ceux-ci permet d'obtenir le module. tandis que le frottement intérieur se déduit de l'énergie dissipée au cours d'un cycle. Les vibrations longitudinales ou transversales permettent d'obtenir le module d' Young E, les vibrations de torsion le module de Coulomb G.

IV . 1 CHOIX DU MODE DE SOLLICITATION

Les appareils utilisés pour la mesure du frottement interieur sont conçus pour étudier les solides soumis à des sollicitations cycliques de très faible amplitude. Il n'est pas, en général, possible de dissocier le choix du mode de sollicitation de celui de la fréquence. Dans notre cas, le domaine des fréquences de sollicitations choisies a été compris entre 80 et 2.000 Hz, domaine dans lequel l'interaction hydrogène - dislocations n'a guère été exploitée dans le fer. Le choix de ce domaine impose comme type de sollicitation la flexion.

IV. 2 MODE DE SOLLICITATION

Il existe deux types de sollicitation en flexion : la flexion avec encastrement et la flexion libre. Notre choix s'est porté vers la flexion avec un encastrement. La fréquence de vibration sur le fondamental est donnée par la relation:

$$N = \frac{3{,}51}{2\pi l^2} \cdot \sqrt{\frac{E \cdot I}{\rho \cdot S}} \qquad (9)$$

où l est la longueur de l'éprouvette, ρ sa masse volumique, S sa section droite supposée constante, I son moment quadratique par rapport à l'axe de flexion . E son module d'Young. La modification de I ou l permet de faire varier N dans une gamme assez large.

IV. 3 FORME DES EPROUVETTES

Les dimensions et la forme des éprouvettes sont représentées sur la figure 4, courbe a . Le flexion avec un encastrement exige des éprouvettes ayant une su-

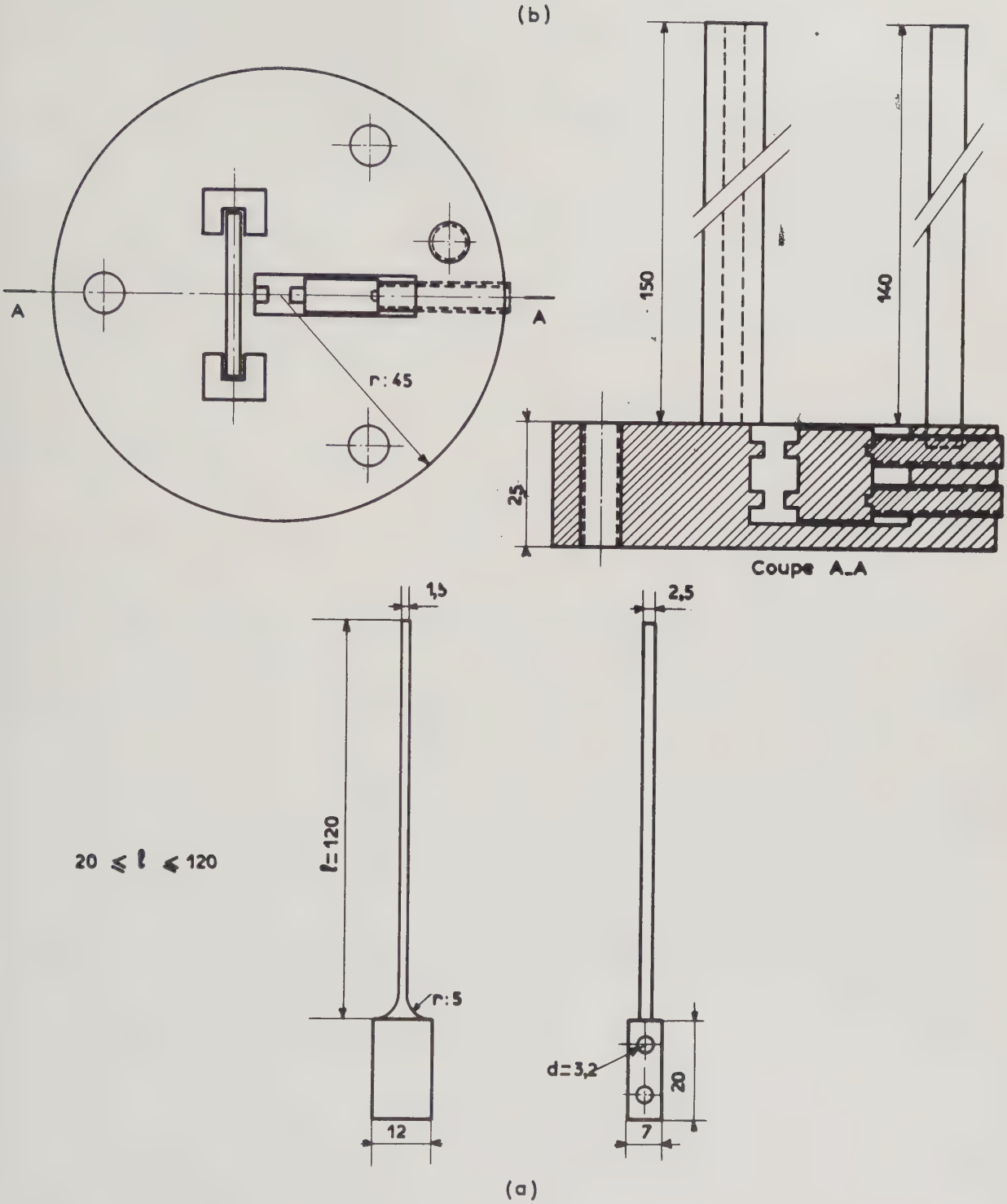


Fig. 4

a) Eprouvettes

b) Dispositif d'encastrement et de détection

répaisseur importante au niveau de l'encastrement de façon à permettre un serrage énergique et reproductible, sans perturber par ailleurs le métal.
Plusieurs dispositifs de serrage ont été utilisés ; celui qui nous a donné les meilleurs résultats est indiqué sur la figure 4, courbe b. On remarque que l'encastrement présente deux points d'appui indépendants, l'ensemble du montage est entièrement realisé en acier inoxydable.

Les dimensions des éprouvettes ont été soigneusement choisies dans le but d'éviter un effet thermoélastique important. Le domaine de fréquence et le mode de sollicitation impliquent que pendant la vibration de l'échantillon l'on se trouve en présence d'un dégagement de chaleur qui contribue à la présence d'un frottement intérieur Q_{th}^{-1} supplémentaire.

A la température ambiante, le frottement intérieur dû à l'effet thermoélastique est donnée par la relation :

$$Q_{th}^{-1} = \frac{1 - 2\sigma}{3} \cdot \frac{C_p - C_v}{C_v} \cdot \frac{\omega\mu}{\omega^2 + \mu^2}$$

σ étant le coefficient de Poisson du métal, $\mu = (\frac{\pi}{a})^2 \cdot D$ (**a** : diamètre de l' éprouvette supposéecylindrique et D : coefficient de diffusion thermique).
ZENER et ses collaborateurs [3] ont montré que dans le cas d'un acier ordinaire et à la température ambiante, Q_{th}^{-1} est maximum à la fréquence de 27 Hz pour a = 1 mm.
D'une manière générale la fréquence pour laquelle Q_{th}^{-1} est maximale est donnée par : $\nu_o = 0{,}539\ D/a^2$ dans le cas d'un échantillon cylindrique et $\nu_o = D/e^2$ dans le cas d'une lame vibrante d'épaisseur e.La longueur de nos éprouvettes est telle que le domaine de fréquence étudié se situe entre 80 et 2.000 Hz. Pour ces fréquences, l'effet thermoélastique est donc négligeable.

IV. 4 MODE D'EXCITATION ET LECTURE DES MESURES

Les métaux que nous avons choisis dans notre travail sont en général ferromagnetiques et présentent un frottement intérieur faible, $Q^{-1} < 10^{-3}$.
Nous avons excité l'éprouvette à l'aide d'un électroaimant et detecté les déplacements en oscillations libres par une méthode électrostatique (capteur capacitif). Les mesures en oscillations forcées sont aussi possibles sur le même dispositif, mais dans ce cas pour les matériaux utilisés, le bruit de fond de la chaîne de mesure a été toujours très supérieur.

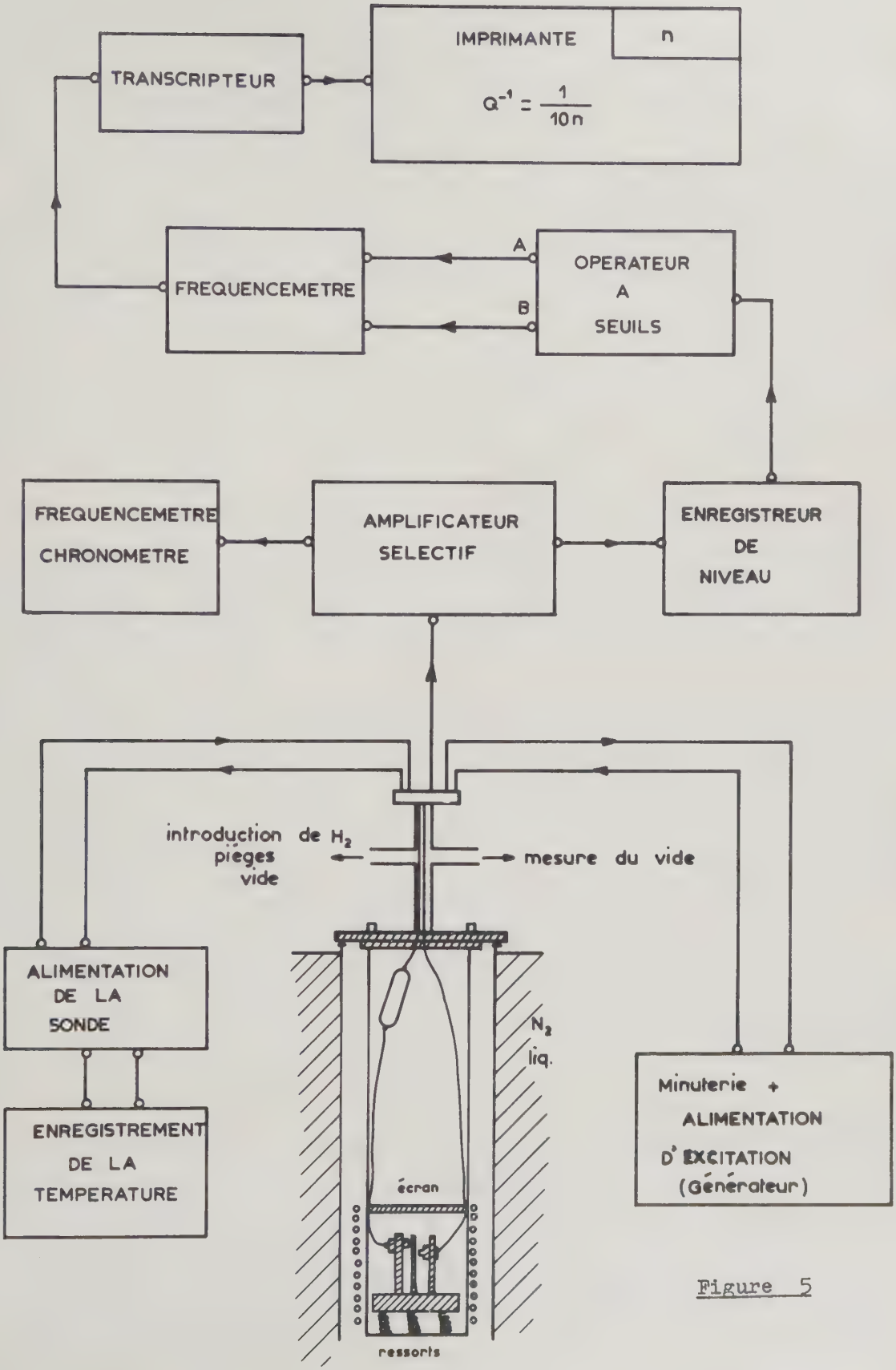

IMPRIMANTE
n
$Q^{-1} = \frac{1}{10n}$
TRANSCRIPTEUR
FREQUENCEMETRE
A
B
OPERATEUR
A
SEUILS
FREQUENCEMETRE
CHRONOMETRE
AMPLIFICATEUR
SELECTIF
ENREGISTREUR
DE
NIVEAU
introduction de H_2
pièges
vide
mesure du vide
ALIMENTATION
DE LA
SONDE
ENREGISTREMENT
DE LA
TEMPERATURE
N_2
liq.
écran
ressorts
Minuterie +
ALIMENTATION
D' EXCITATION
(Générateur)

Figure 5

L'électroaimant utilisé permet d'attirer l'éprouvette à une position donnée par rapport au capteur, grâce à un courant réglable qui le traverse.
Le circuit qui alimente l'électroaimant se ferme à d'intervalles réguliers grâce à un interrupteur permettant de modifier la fréquence de fermeture ;la durée de celle-ci ne dépasse pas 5/10 de seconde.

Une des faces de l'éprouvette est placée en regard d'une électrode de lecture avec laquelle elle forme un condensateur plan. Cette électrode de lecture est polarisé par une tension continue de 200V, le montage fonctionnant en microphone électrostatique.

Si C_1 est la capacité électrode-éprouvette et C_2 la capacité parasite, une variation rapide Δe de l'écart interarmatures e provoque aux bornes une variation de tension :

$$\Delta v = V_P \cdot \frac{\Delta C}{C_1 + C_2} = K \cdot \frac{\Delta e}{e}$$

Cette tension da sortie Δv proportionelle aux déplacements de l'extrêmité de l'échantillon est préamplifiée grâce à une penthode ; cette dernière est reliée à un amplificateur permettant de multiplier par 10^x la tension de sortie , x étant compris entre 0 et 3.
L'amplificateur, dans certaines cas, est associé à des filtres à bandes très étroites permettant d'éliminer tout signal parasite a $\pm$ 30 Hz de la fréquence de mesure. Un fréquencemètre électronique permet de mesurer la fréquence de vibration de l'échantillon à 0,01% près. Le principe de la chaîne électronique est indiqué à la figure 5; suivant le cas, elle permet de mesurer Q^{-1} durant une montée en température tous les demi-degrés ou tous les degrés.

IV. 5 MESURE DE LA CAPACITE D'AMORTISSEMENT Q^{-1}

Dans notre cas, l'écart interarmature e du condensateur de mesure est choisi égal à 0,5 mm et reste pratiquement constant pendant l'évolution en tempéra - ture de l'ensemble du dispositif utilisé (fig. 6).

Q^{-1} est, dans le cas d'un acier ou d'un fer, assez faible de l'ordre de 2.10^{-4} à l'ambiante et $1 . 10^{-4}$ à basse température ; il est préférable d' opérer dans de telles conditions en vibrations libres.

Le principe de mesure de la capacité d'amortissement est le suivant :le signal obtenu après amplification (fig.7, a), est introduit dans un enregistreur

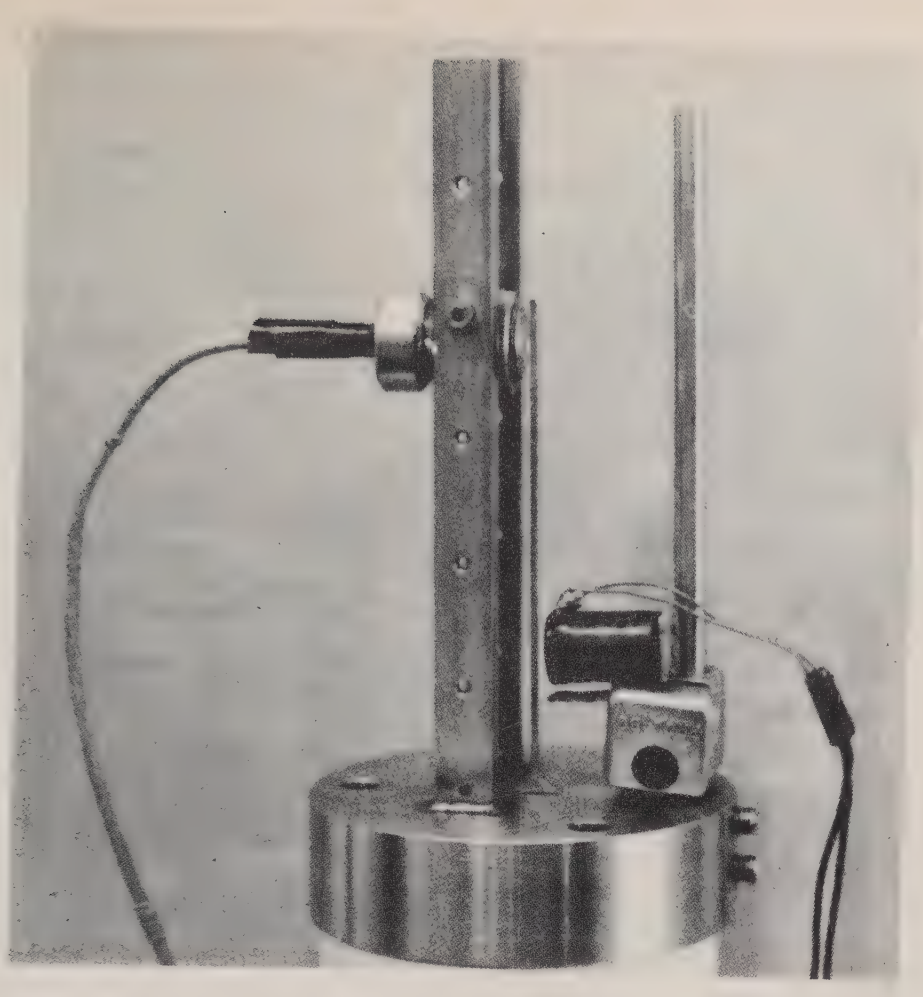


Figure 6 Dispositif d'excitation et de mesure.

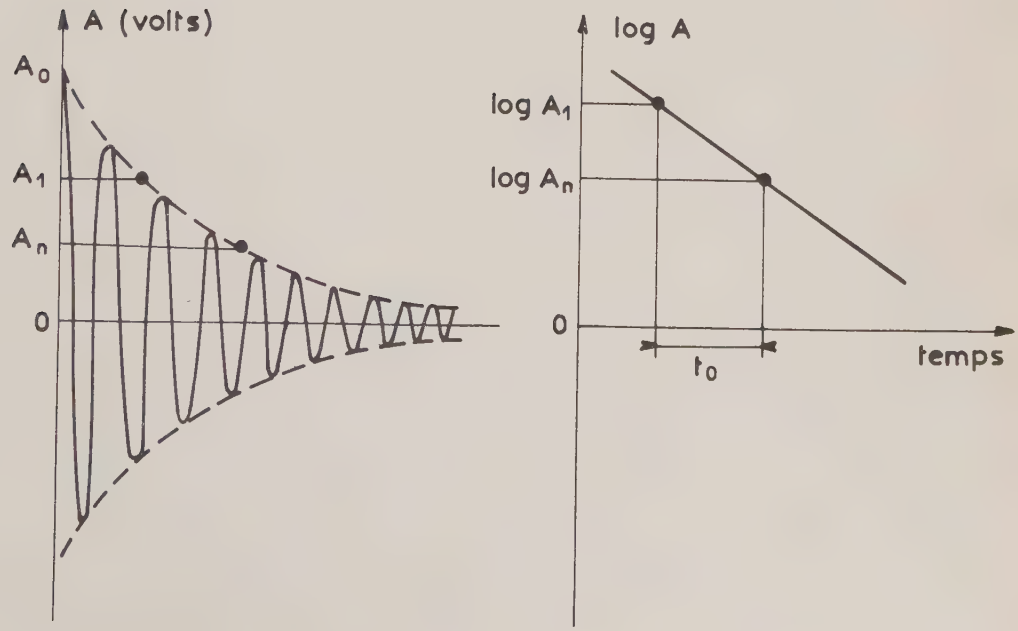


Figure 7 (a) (b)

logarithmique à niveaux, permettant de détecter l'enveloppe des maxima décroissants ou la décroissance de la moyenne quadratique des amplitudes de vibration en fonction du temps.

Une décroissance exponentielle de l'amplitude maximale des vibrations donne sur l'enrégistreur une droite (fig. 7,b), en l'absence de phénomènes d'hystérésis.

Or, on sait que par définition :

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi n} \text{Log} \frac{A_1}{A_n} = \frac{1}{\pi N t_o} \text{Log} \frac{A_1}{A_n}$$

où n est le nombre d'oscillations entre les deux amplitudes A_1 et A_n et N la fréquence de l'éprouvette.

L'enrégistreur cité précedemment permet de sortir une tension continue proportionnelle à la tension alternative donnée par le système d'amplification.

Cette tension continue est ensuite introduite dans un opérateur à deux seuils A et B ; cet opérateur permet d'enclencher un fréquencemètre électronique lorsque la tension d'entrée atteint en diminuant la valeur A_1 en volts et d'arrêter le compteur, lorsque la valeur de cette tension d'entrée arrive à A_n (volts).

Le fréquencemètre peut ainsi compter le nombre d'oscillations n entre les deux seuils A_1 et A_n ; des seuils sont réglables, mais généralement choisis pour que $\frac{A_1}{A_n} = 1{,}369$. En effet, dans ce cas :

$$Q^{-1} = \frac{1}{10.\ n}$$

La chaîne électronique amplificateur + enregistreur logarithmique de niveau permet à elle seule de mesurer Q^{-1} avec une grande précision, $1\%_o$, cela par la mesure de la pente de la droite obtenue (fig. 7, b).

Il est alors possible de comparer la capacité d'amortissement obtenue par cette dernière méthode et la capacité d'amortissement calculée à partir du nombre n affiché par une imprimante située à la fin de la chaîne électronique (fig. 5).

Lorsque nous constatons une différence entre les deux valeursde Q^{-1} ainsi obtenues, nous ajustons un des deux seuils A_1 ou A_n , afin que ces deux valeurs deviennent identiques et que la valeur obtenue par l'affichage de n approche autant que possible la valeur réelle de Q^{-1}.

La reproductibilité sur les mesures de Q^{-1} est meilleure que 1% en moyenne sur l'ensemble des échantillons d'un même métal ; la résolution maximale de l'ap-

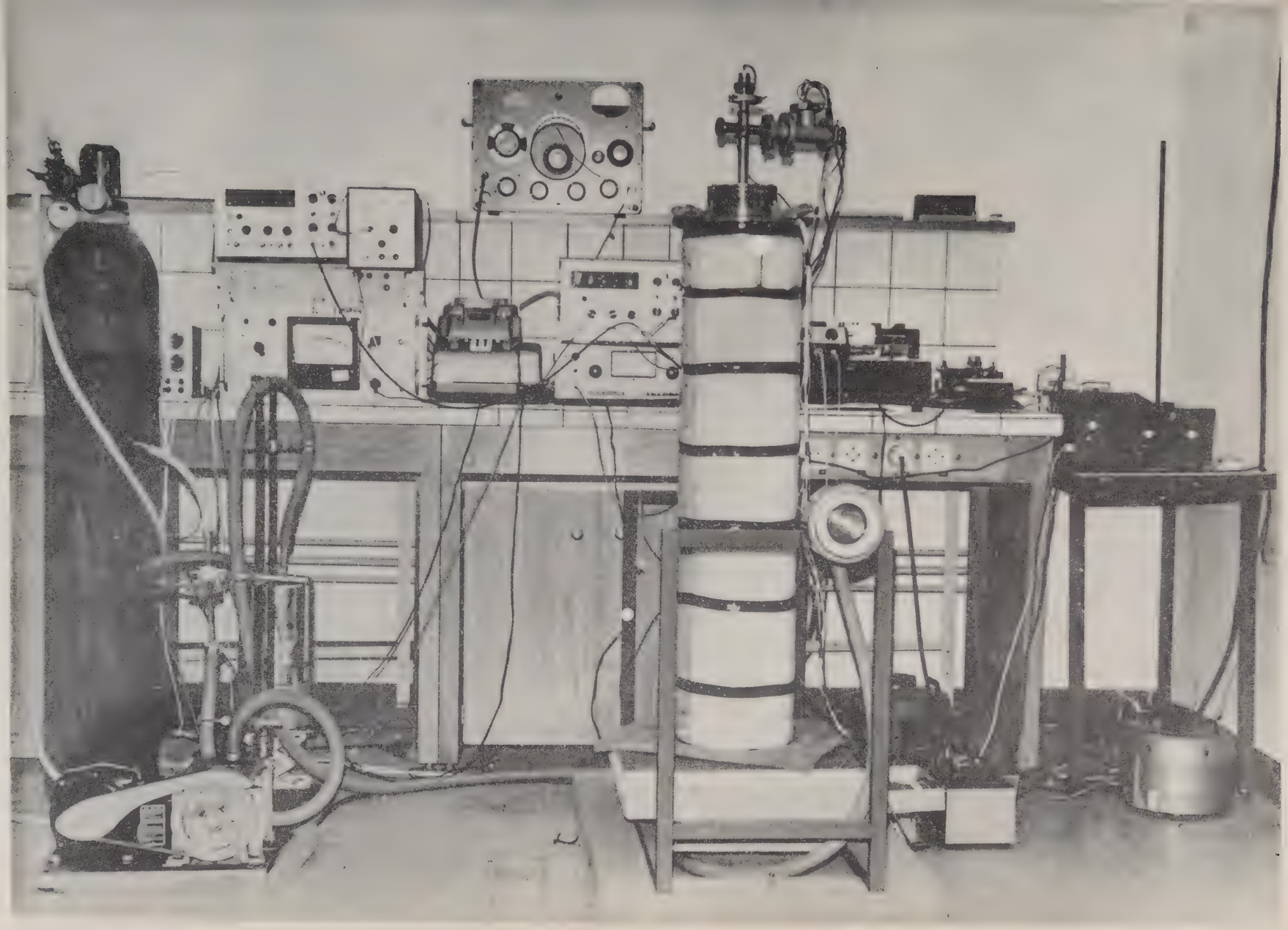


Figure 8

pareillage est de $\pm$ 1.10^{-5} , l'erreur relative maximale se situant autour de 1% à toute température.

Le rapport A_1/A_n est choisi voisin de l'unité ; on peut admettre alors, en première approximation que le frottement intérieur mesuré correspond au niveau $A_1+A_n/2$. La durée d'une mesure concernant par exemple un acier ordinaire à la température ambiante est de l'ordre d'une seconde, l'ensemble du système électronique permettant d'afficher n instantanément à une température donnée. Des tables des inverses des nombres entiers permettent ensuite de convertir n directement en Q^{-1} .

La photographie de l'ensemble de l'appareillage et de la chaîne électronique est donnée à la figure 8.

IV. 6 AMPLITUDE DE VIBRATION

La flexion aussi bien que la torsion sont des déformations non homogènes et, dans le cas où le frottement intérieur est fonction de l'amplitude de déformation l'amortissement mesuré représente en réalité une contribution moyenne de l'ensemble de l'éprouvette.

Nous avons vu que $\Delta v = K.\ \Delta e/e$; il est facile de montrer que dans le cas d'un barreau, la déformation unitaire maximale est donnée, en première approximation, par : $\varepsilon_M = 3/2\ .\ a\ .\ \Delta e/l^2$ avec a : épaisseur du varreau vibrant.
Le signal de sortie est alors :

$$\Delta v = \frac{2\,K}{3} \cdot \frac{\varepsilon_M \cdot l^2}{a \cdot e}$$

Il est essentiel que, pendant les mesures, à un Δv donné corresponde le même ε_M. La proportionalité entre Δv et ε_M est assurée grâce au montage de la figure 6. En effet, les positions respectives du capteur cylindrique et de son éprouvette, permettent, au cours d'une montée en température, de laisser invariable la distance interarmature et d'assurer des mesures de Q^{-1} correspondant à un même ε_M, à toute température entre 77 et 400 K.

Pour que la distortion d'amplitude soit très inférieure à 5%, l'écart interarmatures est choisi égal à 0,5 mm. ε_M se situe dans toutes nos mesures entre 5.10^{-7} et 10^{-4} ; elle est fixée dans la plupart des cas à $0{,}5.10^{-5}$.

IV. 7 MONTAGE DE L'EPROUVETTE

L'éprouvette est encastrée à une de ses extrêmités par deux vis de serrage

indépendantes en acier trempé sur le dispositif photographié à la figure 6.
On remarque que ce dernier présente une masse importante dans sa partie inférieure en acier inoxydable; l'ensemble repose sur trois ressorts souples au fond d'une enceinte (fig.5) de mise en température, ce qui permet son isolation des vibrations parasites extérieures.
L'intensité de serrage n'a apparemment aucune influence sur le Q^{-1} des éprouvettes ainsi conçues.

IV. 8 ENCEINTE DE MISE EN TEMPERATURE

L'enceinte de mise en température est en acier inoxydable et permet de refroidir les échantillons sous une pression de 1,5 atm d'hydrogène. Elle plonge dans un vase Dewar où l'introduction d'azote liquide permet de descendre à 77 K rapidement (20 minutes), l'hydrogène étant un très bon conducteur de la chaleur. Une seule expérience a pu être conduite entre 20 K et 280 K grâce à de l' helium liquide.
Le vide est réalisé ensuite grâce à une pompe à palettes ; il est à noter que la couche d'adsorption d'hydrogène formée sur l'échantillon n'entraîne aucune modification perceptible des mesures et les bruits de fond obtenus au cours des chauffages ont été rigoureusement les mêmes pour un échantillon refroidi sous vide ou sous hydrogène.

Il faut remarquer qu'avant tout refroidissement un piège à azote liquide permet d'éliminer toute trace d'eau dans le circuit de vide. Après refroidissement l'ensemble du montage est ensuite introduit dans une enceinte à double paroi contenant de l'azote liquide ; deux résistances électriques permettent d'atteindre la température de 320 K avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 0,8 K/mn.
Dans la plupart de nos essais, le gradiant de température a toujours été inférieur à 2 K ; nous avons suivi la température de l'ensemble grâce à deux thermocouples placés respectivement en haut et au bas du dispositif de mesure.
Une sonde de température (Ga-As), collée sur l'échantillon au niveau de l'encastrement nous a permis de détecter la température de l'échantillon à $\pm$ 0,25K près; la sonde ainsi placée ne perturbe pas les mesures dynamiques et constitue un avantage certain par rapport à d'autres méthodes de détection du frottement intérieur pour lesquelles la température de l'échantillon n' est pas directement connue. La tension donnée par la sonde est fonction linéaire de la température;

cette dernière est ainsi enrégistrée aprés étalonnage en fonction du temps , au cours duquel les mesures de Q^{-1} sont entrégistrées à d'intervalles de temps constants.

IV. 9 MESURE DU FROTTEMENT INTERIEUR

Les grandeurs qui sont obtenus directement au cours de mesures sont la capacité d'amortissement global, Q_g^{-1} , et la fréquence de vibration, N. Les quantités qui nous intéressent sont le frottement intérieur Q^{-1} et le module d'élasticité E du matériau.

Pour que Q_g^{-1} soit le plus voisin possible de Q^{-1} , il faut diminuer au maximun Q_{bf}^{-1} , bruit de fond de l'appareil. On a en effet :

$$Q_g^{-1} = Q^{-1} + Q_{bf}^{-1}$$

IV. - 9.1 Amortissement de l'air

Le pression gazeuse résiduelle dans l'enceinte introduit un amortissement extérieur à l'échantillon, qui dans le cas de la "flexion avec encastrement" perturbe les mesures si la pression résiduelle n'est pas suffisamment basse. Des expériences à faible pression nous ont montré que $Q_p^{-1} < 1.10^{-5}$ (Q_p^{-1} : frottement intérieur dû à la pression environante), si $p < 5.10^{-2}$ Torr. On voit sur la figure 9 l'influence de cette pression sur l'amortissement interne d'une éprouvette d'acier et le domaine que nous avons choisi pour effectuer nos mesures;il faut pas, en effet, que les pressions choisies soient trop basses, car l' échange de chaleur est alors trop lent.

IV.- 9.2 Influence du système de détection

L'électrode de lecture soumet l'éprouvette à des forces attractives,dont l' intensité est proportionnelle à l'inverse du carré de la distance qui les sépare; ce phénomène a des repercussions sur le Q_g^{-1} .

Pour éviter au maximum les effets de ces forces électrostatiques, il faut que Δe soit très inférieure à la distance interelectrodes e et que, en plus , la distance e soit très importante dans le but de diminuer les forces électrostatiques sans pour autant abaisser la sensibilité.

Notons que les forces électrostatiques sont de l'ordre de 0,4 N pour e=0,5 mm , mais que leur effet est négligeable sur Q_g^{-1} .

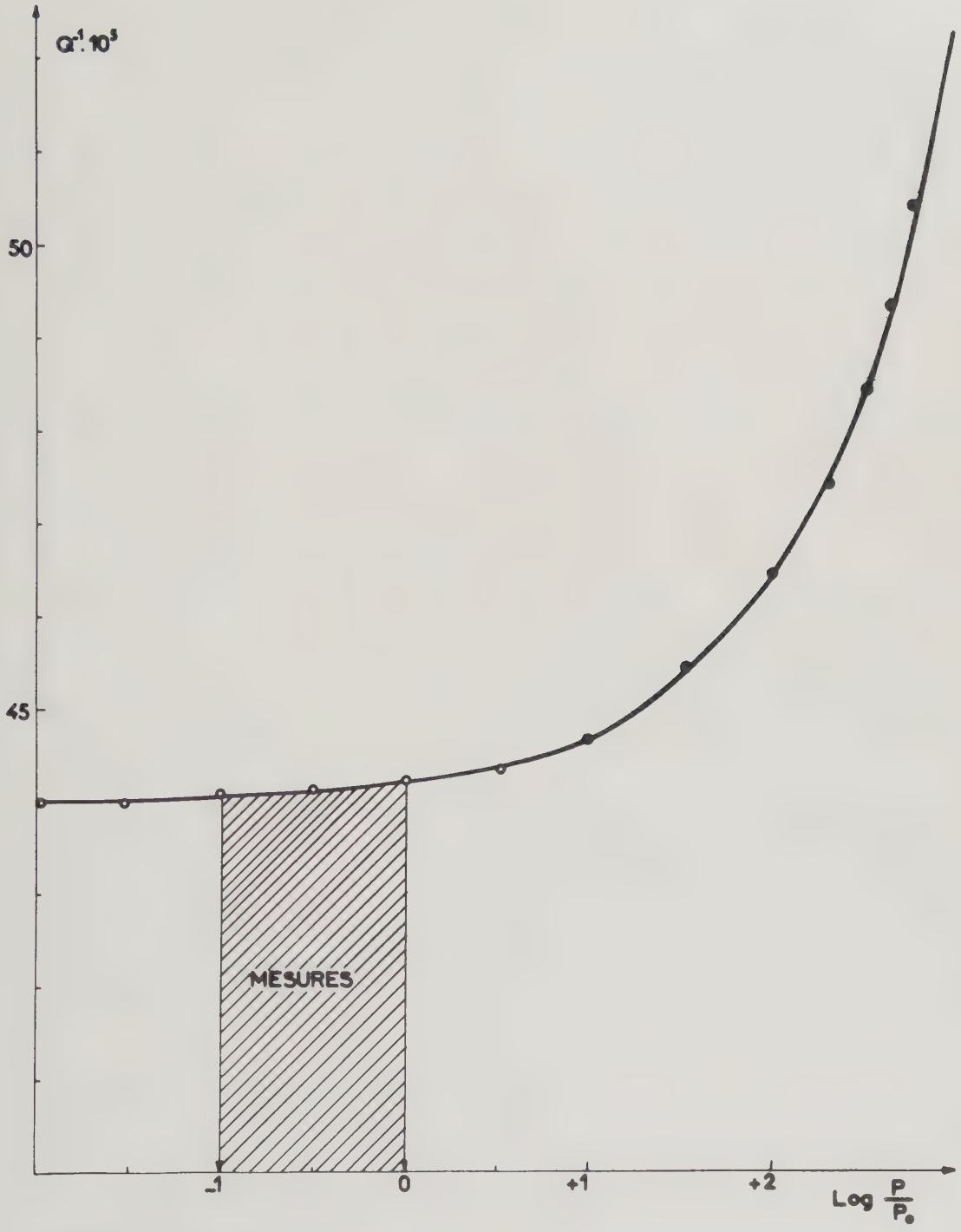


Figure 9
Variation de l'amortissement global en fonction de la pression
(Acier B, P_o = 1 Torr).

IV - 9.3. Perte d'énergie à l'encastrement

L'imperfection au niveau de l'encastrement existe sur tous les types d' appareils ; elle se traduit par une certaine perte d'énergie. Pour notre part,nous avons constaté que l'énergie perdue au niveau de l' encastrement est minimale lorsque la masse du dispositif de serrage est très importante vis à vis de la masse de l'éprouvette (fig. 6). En outre la forme de l'échantillon choisie nous a montré qu'au delà d'un certain serrage extrêmement faible, le Q_g^{-1} mesuré est indépendant de ce serrage.Un autre avantage de notre dispositif est de permettre une dissipation importante des vibrations propres au montage contribuant à réduire de manière importante le bruit de fond des mesures ; cette perte est en tout cas la principale composante du bruit de fond.

La sensibilité de notre ensemble étant de $\pm 1.10^{-5}$ pour Q_g^{-1} on a pu conclure que le bruit de fond Q_{bf}^{-1} ne dépasse jamais $0,7.10^{-5}$ et qu'en définitive $Q_g^{-1} = Q^{-1}$.

IV - 10 ECROUISSAGE DES EPROUVETTES

Les écrouissages ont été effectués soit par traction unidimensionelle directement sur les éprouvettes, soit par laminage du métal initial suivi d'un usinage des éprouvettes sur le bloc du métal laminé. On n'a pas procédé à des écrouissages par flexion, car cette dernière forme n'est pas facile à réaliser et ne donne pas un écrouissage homogène et reproductible.

Le montage et la traction des éprouvettes doivent être effectués avec soin pour assurer une bonne reproductibilité; dans certains cas, nous avons utilisé des éprouvettes à deux têtes dont l'une était coupée immédiatement après,afin d' obtenir la forme finale indiquée sur la figure 4, a.
Des extensomètres de précision nous ont permis d'obtenir le taux de déformation souhaité.

L'usinage des éprouvettes présente de sérieuses difficultés, mais dans le cas où cette opération est effectuée correctement la reproductibilité des mesures est excellente d'une éprouvette à l'autre ; la fréquence dépendant des dimensions des éprouvettes, comme on l'a vu précédemment, celles-ci doivent donc être usinées avec une précision de 5.10^{-2} mm.

IV - 11. RELATION ENTRE N ET E

N et E sont liés par la relation (9) qui en première approximation peut s'écrire :

$$N = \frac{k}{4.\pi.l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot \alpha$$

où α est égal à a/3 pour une lame de section rectangulaire d'épaisseur a, l représente la longueur totale de la partie vibrante et E/ρ la vitesse de propagation des ondes longitudinales dans le solide supposé élastique. Dans notre cas, K = 3,51 car on travaille à la flexion avec encastrement rigide. On peut faire varier N dans un large domaine en faisant varier l.

Cette expression approchée à moins de 1% près néglige un certain nombre de paramètres d'ordre métallurgique en particulier; la forme, l' orientation des joints de grains, la striction, la vitesse etc. Néanmoins, cette formule serre de près la réalité physique. Compte tenu que nous nous intéressons ici plutôt aux variations de E en fonction des paramètres métallurgiques, qu'aux mesures absolues de E, il nous a semblé suffisant de nous limiter à l'emploi de cette relation. Il faut remarquer, que lors des essais en température, la relation

$$N = \frac{\alpha \cdot K}{4.\pi.l^2} \left(\frac{E}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$$

demande à être corrigée en tenant compte des variations de l et de ρ. Ces variations relatives de l et de ρ avec T étant toujours beaucoup plus faibles que celles de E, l'erreur faite en les négligeant est minime.

CHAPITRE V

MISE AU POINT DE L' APPAREILLAGE

V - 1 EXEMPLES DES MESURES

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble de l'appareillage réalisé par nous, nous avons mesuré la variation de l' amortissement intérieur en fonction de la température d'un fer et d'un acier contenant respectivement 0,018% et 0,19% de carbone et d'un aluminium à 99,99% écroui. Les phénomènes qui interviennent sont alors suffisamment connus pour servir de base d'étallonnage.

V - 1 .1 Pic de SNÖEK dû au carbone dans le fer

Généralités

Les atomes de carbone dissous dans le fer-α (paramètre cristallin a) se situent dans les sites octaédriques du réseau. Dans ces positions, l'atome de carbone possède six atomes de fer comme plus proches voisins; deux de ces atomes se trouvent à une distance a/2, tandis que les quatre autres sont éloignés d' une distance $a\sqrt{2}/2$. Il est évident que la présence de l'atome interstitiel apporte la plus forte distortion dans la direction correspondante à la distance a/2.

Un changement de répartition des atomes de carbone dans un cristal de fer-α, exerce une influence sur la forme de ce cristal; inversement, une modification de la forme sous l'effet de forces élastiques entraîne une redistribution des atomes de carbone.

Cette redistribution donne lieu [11] à un pic de frottement intérieur (pic de SNÖEK) dont la température T_p est située entre 30° et 200°C suivant la fréquence de vibration. Ce même mécanisme peut être envisagé dans les cas d' autres interstitiels dans le fer, comme l'azote et l'hydrogène, qui contribuent à la présence d'un pic apparaissant à des températures plus basses. L'intensité du pic de SNÖEK dépend du nombre d'atomes en solution dans le réseau parfait du fer ; pour une faible concentration, sa hauteur est directement proportionnelle à cette concentration.

Position du pic

L'évolution de la position du pic de SNÖEK dans l'échelle des températures permet de calculer le coefficient de diffusion d'un atome intertitiel dans le ré-

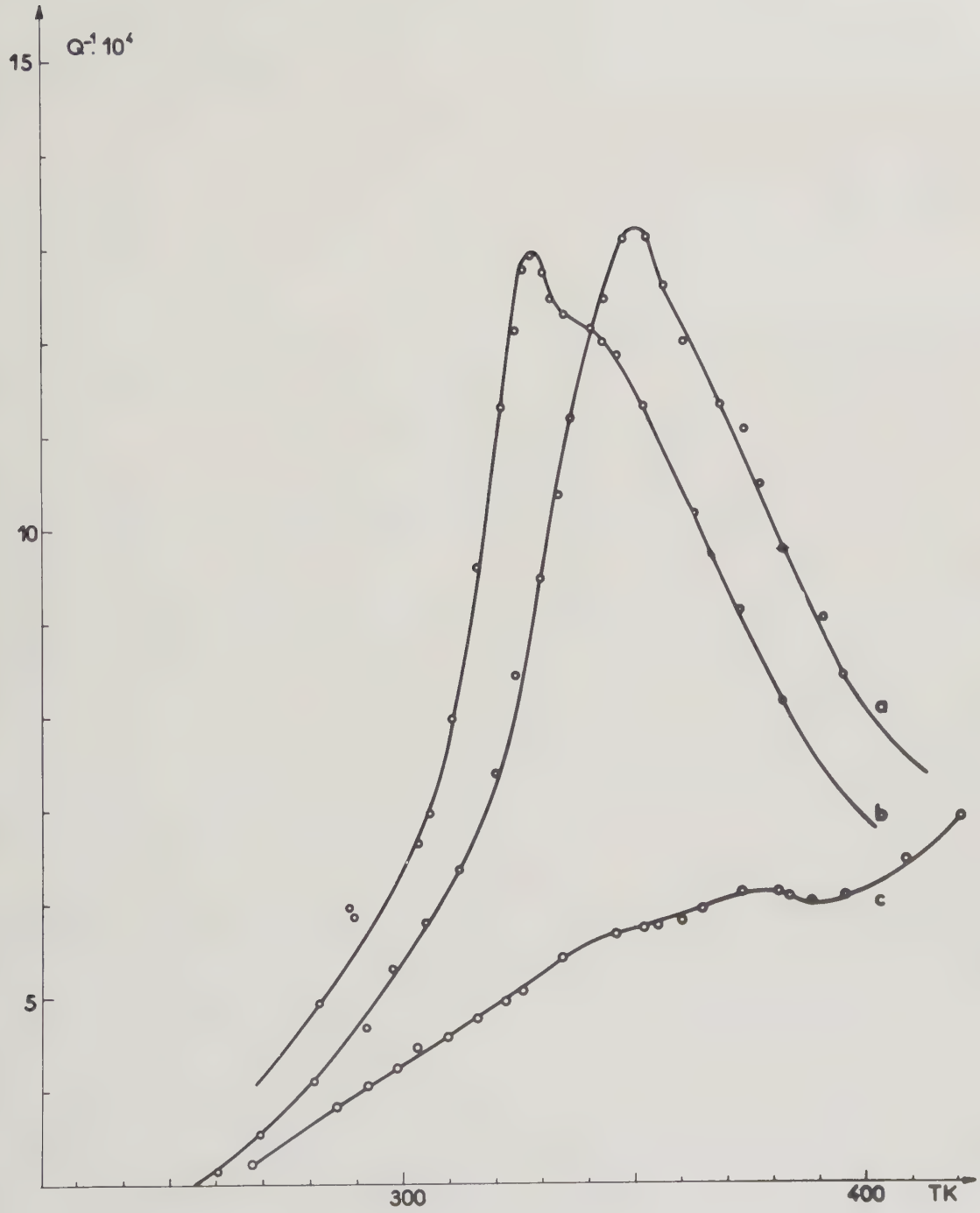


Figure 10

Acier B

N = 90 Hz

b) Pic de SNÖEK dans le métal brut.

a) Après recuit pendant 30 minutes à 1193 K.

c) Trempé à l'huile depuis 1193 K, vieilli 48 heures à 300 K.

seau du fer pour la température du pic. A la fréquence de 1 Hz le pic de SNÖEK apparaît à la température T_p voisine de 318 K.
Afin d'évaluer l'énergie d'activation, H_c, du processus l'élémentaire de diffusion de l'atome de carbone dans le fer que nous avons utilisé, nous avons procédé à des mesures de Q^{-1} en fonction de la température à deux fréquences différentes N_1 et N_2 telles que $N_1 = K N_2$ avec $K \geqslant 5$.

La figure 10 montre les résultats obtenus à l'aide d'un seul et même échantillon de fer (fer contenant 0,018% C), maintenu 20 minutes à 973 K et trempé dans l'huile à partir de cette température, sous vide primaire.
La courbe (a) relative à N_1 =92 Hz et la courbe (b) à N_2 =780Hz permettent grâce à la formule (3) de déterminer H_c ; nous constatons sur la figure 10 que T_{p_1}=367 K et T_{p2} = 397 K ce qui permet de calculer :

$$H_c = 20.700 \pm 600 \text{ cal/mole}$$

Cette chaleur d'activation de diffusion du carbone dans un fer-α est en très bon accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs ou autres méthodes.

Nous avons signalé ci-dessus que la hauteur du pic de SNÖEK est proportionnelle à la concentration des atomes interstitiels pour autant que cette concentration soit suffisamment faible pour éviter une interaction entre atomes dissous.

D'une manière générale pour des échantillons contenant peu de carbone il est nécessaire de procéder à une trempe, afin d'obtenir une solution sursaturée; le pic obtenu est alors bien prononcé (fig.10).

Dans le cas d'un acier à 0,19% de carbone il n'est pas nécessaire de procéder à une trempe pour observer un pic de SNÖEK bien marqué ; la concentration totale en carbone est en effet suffisamment grande pour que l'ensemble des défauts susceptibles de piéger le carbone dans le métal brut ne puisse pas conduire à une disparition pure et simple du pic.

Nous constatons sur la figure 11,courbe b, que le métal brut présente un pic de SNÖEK dont l'aspect n'est apparemment pas simple.Le fait de procéder à un recuit sous vide pendant 30 minutes de ce même acier à la température de 920°C, conduit à l'obtention d'un pic (courbe a) ayant la même intensité que le pic (b) , mais qui porté en fonction de 1 /T présente une certaine symétrie.

Il est à noter que le pic de SNÖEK ainsi obtenu se situe à des températures

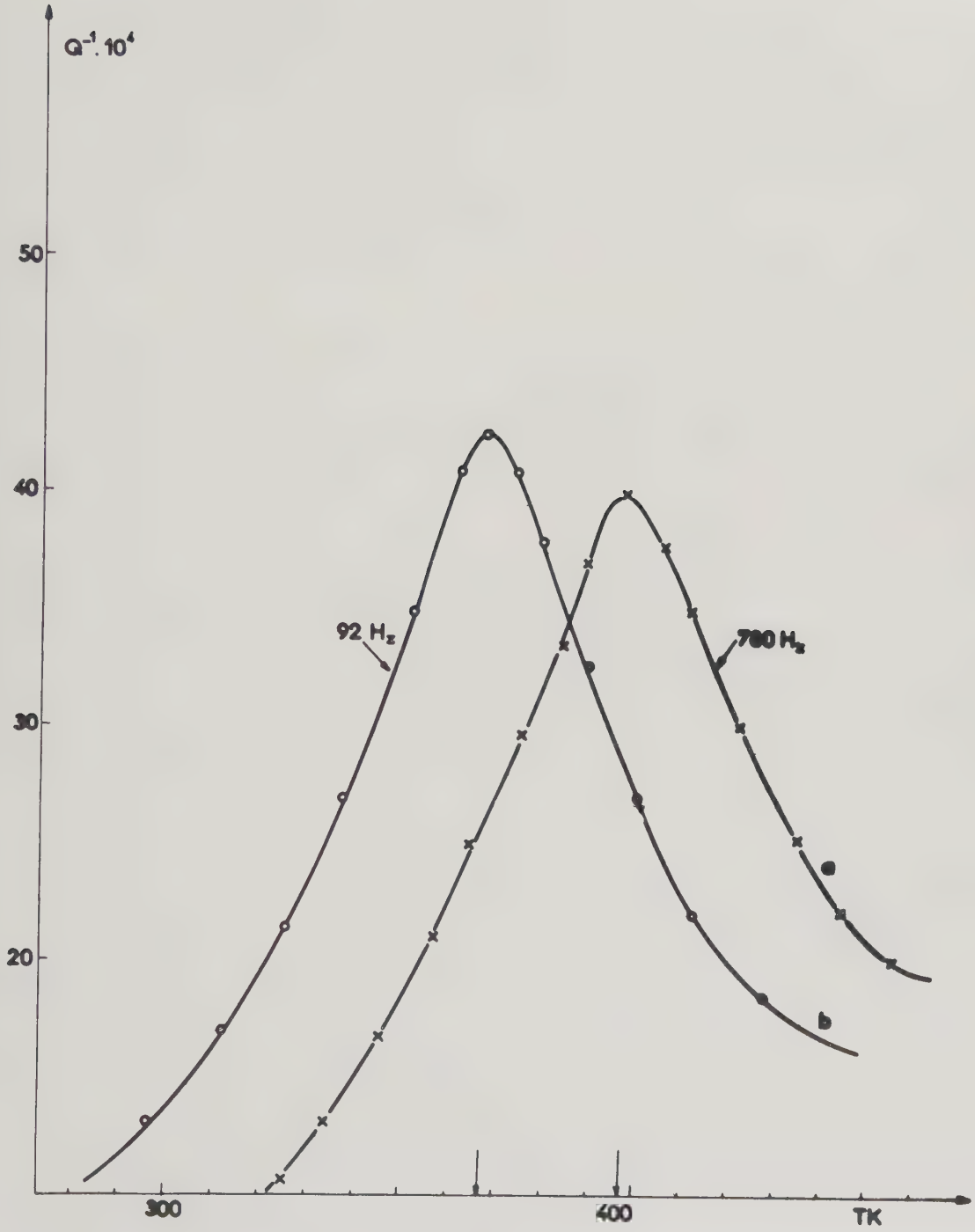


Figure 11
Pics de SNÖEK d'un fer à 0,018% de carbone.

plus basses que celles obtenues par un matériau ne contenant que 0,018% de carbone tout en étant très large par rapport au pic théorique de DEBYE. On peut expliquer ce phénomène car une concentration relativement importante de carbone implique une interaction possible entre les atomes de carbone en solution et ceux relativement piégés au voisinage des différents défauts ; l'échantillon étudié a été refroidi très lentement après recuit on doit s'attendre alors à ce que ce dernier contienne des précipités (carbures etc.). Il est donc possible que la présence de ceux-ci et de certaines impuretés conduisent à l'apparition d'un pic à une température beaucoup plus basse (350 K) que celle prévue théoriquement (370 K) pour la fréquence considerée.

L'acier à 0,19% de carbone trempé à l'huile depuis 920°C, puis vieilli à l'ambiante pendant 48 heures, ne présente pas de pic de SNÖEK bien prononcé ; en effet, le fait de procéder à une telle trempe crée un grand nombre de dislocations capables de piéger le carbone, ce qui conduit a une disparition presque complète du pic.

A plus hautes températures ($t \geqslant 523$ K), on obtiendrait un pic dû à une interaction carbone-dislocations appelé communement pic de SNÖEK "anormal", ou pic de KÖSTER [12].Malheureusement notre appareillage ne permet pas d'atteindre de telles températures, mais sur la figure 11 courbe c, nous remarquons qu'à partir de 393 K le frottement intérieur augmente, cela étant dû au drainage des nuages de COTTRELL par les dislocations en mouvement.

V - 1.2 L'aluminium écroui à basse température

A l'aide du même appareillage et afin de vérifier son bon fonctionnement à basses températures nous avons procédé à l'étude du frottement intérieur dans l'aluminium, Les éprouvettes ont subi un maintien à 400°C pendant 2 heures après usinage ; montées sur le dispositif de mesure de Q^{-1} en fonction de la température, elles sont refroidies après écrouissage le plus rapidement possible afin d'éviter une recristallisation importante.

L'aluminium est un métal qui a été étudié à plusieurs reprises, son comportement à basse température est intéressant par le fait qu'il présente des pics de BORDONI [13] bien prononcés.

En effet, dans les métaux cubiques à faces centrées écrouis , les dislocations donnent lieu à un phénomène de relaxation qui se manifeste par des pics situés à

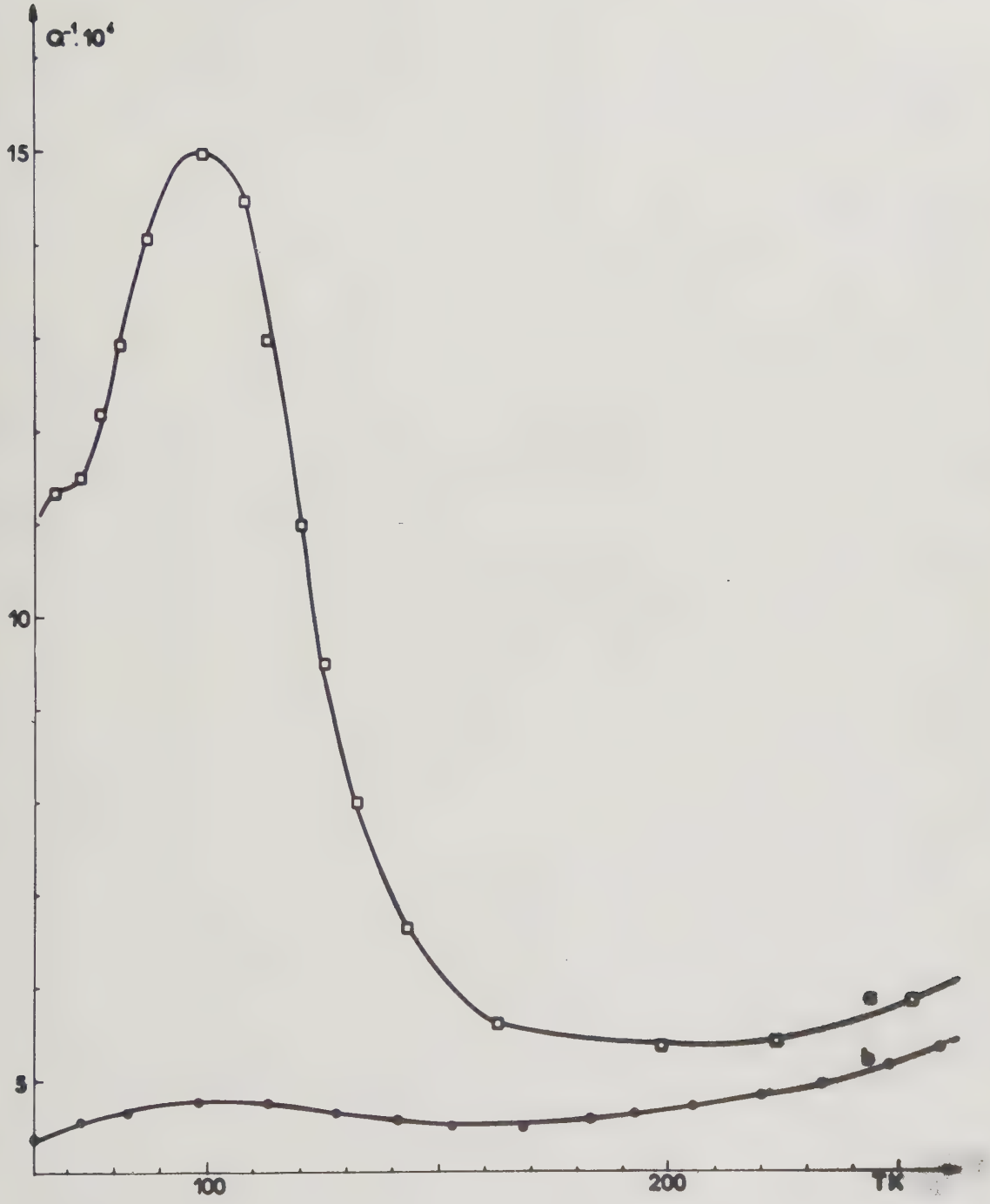


Figure 12

Aluminium a) Ecroui 0,5% ;
b) Ecroui 6% .

des températures relativement basses (aux environs de 100 K, 1 Hz). La température du pic, et donc le temps de relaxation sont sensiblement indépendants de la densité des dislocations, de la longueur des segments des boucles non ancrés et de la teneur en éléments étrangers.

Le phénomène à l'origine des pics de Bordoni est en général complexe et plusieurs temps de relaxation sont nécessaires pour expliquer la forme des pics observés.
SEEGER [14] a proposé une théorie fondée sur une propriété intrinsèque des dislocations dans un réseau métallique ; d'après sa théorie, le pic de Bordoni est dû à la création et au saut de doubles décrochements de dislocations, d'une vallée de Peierls à une autre, sous l'action d'un champ de contrainte cyclique.

Les pics de BORDONI obtenus par l'aluminium étudié se situent à des températures $T_{p_1} \leqslant 77$ K et $T_{p2} = 109$ K pour une fréquence de 100 Hz (fig. 12, courbe a). BAXTER et WILKS [15] avaient obtenu, à la fréquence de 1000 Hz deux pics situés respectivement à des températures $T_{p_1} = 83$ K et $T_{p2} = 119$ K.
Le calcul à partir de nos résultats concernant le pic situé à (109 K, 100 Hz) et ceux à 1000 Hz de BAXTER et WILKS donne comme énergie d'activation :

$$H_1 = 5.960 \pm 1.600 \text{ cal/mole}$$

Cette valeur est proche de celle trouvée par BAXTER et WILKS qui donnaient $H_1 = 8.000$ cal/mole.

CHAPITRE VI

L'HYDROGENE DANS LE FER ET LES ACIERS

VI - 1 ETAT ET POSITION DE L'HYDROGENE DANS LE FER ET LES ACIERS

Le problème de l'hydrogène dans les métaux (état, interactions , mobilité , influence sur les propriétés mécaniques) est très complexe.
Un grand nombre des travaux effectués dernièrement ont permis d'éclaircir certains points importants ; il reste, malgré tout, beaucoup à faire, particulièrement dans le système fer - hydrogène, où un grand nombre des résultats comporte des contradictions flagrantes, malgré les efforts du Congrés international sur "l'hydrogène dans le Métaux" qui s'est tenu en Mai 1972 à Paris.

L'hydrogène peut être situé dans le métal à différents niveaux énergetiques sous forme de molécule, atome activé, proton, suivant la position qu' il occupe dans le réseau. Il peut également se trouver sous forme de composé chimique par combinaison avec différents éléments de l'alliage consideré [16]. Dans les parties parfaites du réseau l'hydrogène est dissous en solution interstitielle , vraissembablement sous forme de proton libre H^+ se déplaçant facilement. A l'appui de cette hypotèse, on peut remarquer, que le volume partiel molaire du système fer-hydrogène n'est pas negligeable mais de l'ordre de 2 cm^3/atome-g [4], et qu'un tel système présente un pic de frottement intérieur du type SNÖEK à des températures relativement basses [5] . Certains supposent une position octaédrique de l'hydrogène dans le réseau parfait des métaux c.c.; d'autres une position tétraédrique, ou même les deux à la fois. Nous allons essayer très brièvement de faire le point sur les différentes positions interstitielles proposées jusqu' à présent. Il faut d'abord rappeler, que le diamètre des atomes d' hydrogène est seulement de 1,06 A°, donc beaucoup plus petit que n'importe quel autre atome . Pourtant d'après ORIANI [17] , la perturbation qu'il provoque dans le réseau. du Fer est importante, atteignant le tiers ou le quart de celle apportée par le carbone dissous. MCQUILLAN et ses collaborateurs [10], considérant l' hydrogène en solution dans le Titane et Zirconium (cubes à corps centré) comme des oscillateurs d'EINSTEIN distribués au hasard, montrent que l'hydrogène se situe dans les sites tétraédriques du réseau.
La diffraction neutronique a permis de compléter nos connaissances sur ce sujet. WALLACE [20] , en étudient le Tantale (c.c.c) par cette méthode, montre que le deuterium occupe une position tétraédrique. La similitude qui existe entre les pics

de SNÖEK dûs au carbone et à l'hydrogène donnent à penser que ce dernier occuperait une position octaédrique dans le réseau du Fer-α. Cet argument est pourtan insuffisant pour en tirer des conclusions [17].
De l'examen aux rayons X d'échantillons monocristallins et polycristallins de fer Armco, PLUSQUELLEC déduit que l'hydrogène se rassemble de préférence dans les plans [112] et probablement dans le défauts en relation avec ce système [21] [22]. Ceci lui a permis de conclure que la position tétraédrale est la plus vraissemblable pour l'hydrogène dans le réseau du fer-α, un plan [112] passe par cette même position.

L'état électronique de l'hydrogène dans le métaux cubiques à corps centré fait l'objet de plusieurs études. Il ressort, dans l'ensemble, que l'alliage Fe-H garde entièrement son caractère métallique. D'après TROIANO, les électrons des atomes d'hydrogène libérés, lorsque ceux-ci sont en état de protons , viennent remplir les bandes d incomplétement pleines d'électrons de valence des métaux de transition [25].

VI - 2 SOLUBILITE ET PENETRATION DE L'HYDROGENE

L'hydrogène peut pénétrer dans le fer et les aciers de plusieurs façons : par voie gazeuse, chimique,ou électrochimique. L'étude de la variation de la solubilité de l'hydrogène en fonction de la température et à pression constante montre que, dans le cas du Fer, le processus de solution est endothermique.

Nous n'envisagerons dans la suite que de l'introduction de l'hydrogène par voie électrochimique. Celle-ci permet en effet un chargement en hydrogène sans altération thermique de la microstructure de l'acier ou du fer.

VI - 2. Introduction de l'hydrogène par voie électrochimique

La polarisation cathodique du métal dans les solutions acides est la méthode la plus fréquement employée pour faire pénétrer l'hydrogène dans le fer et les aciers. Elle fait intervenir de très nombreux paramètres et doit être controlée rigoureusement.

Les théories de la cinétique électrochimique permettant de rendre compte du transfert de charge à l'interface métal-solution électrolytique, sont très compliquées. Toutefois, on peut dire que l'étage ultime de l'introduction de l'hydrogène par l'électrolyse consiste à l'arrivée d'un proton sur l'électrode qui se

décharge par capture d'un électron à la surface du métal. Cette étape est délicate à interpréter, mais on peut retenir deux réactions en relation avec l'introduction effective de l'hydrogène :

a) Le proton se décharge sur la surface du métal M [27].

$$H^+ + e + M \longrightarrow H_2 / M$$

b) DARMOIS et FRUMKIN [28][29] ont supposé que le proton pénetre directement dans le métal, où il est neutralisé statistiquement à une certaine distance de la surface par un électron fourni par le métal :

$$H^+ + e + M \longrightarrow M / H^+ + e$$

L'introduction de poisons (As,P,Se..., sous forme d'oxyde, SH^-, CN^-, CS_2 etc.) pour de très faibles concentrations (10^{-6} M/l) modifie le processus d'absorption de l'hydrogène [30]. Deux-hypothèses sont le plus souvent avancées pour expliquer l'action catalytique du poison : soit un ralentissement de la réaction de recombinaison de l'hydrogène dégagé, ce qui augmente l'activité de l'hydrogène atomique à la surface de la cathode, et conduit à une teneur plus élevée dans le métal ; soit un abaissement de l'énergie de décharge de l'hydrogène par suite de la diminution d'enthalpie libre par le passage par l'état d'hydrure.

VI - 3 METHODES EXPERIMENTALES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

Généralement, avant tout chargement, l'éprouvette est soumise à une série d'opérations comportant les étapes suivantes : confection des éprouvettes, traitement thermique, préparation de la surface après chargement cathodique, éventuellement détermination des caractéristiques mécaniques, et dans certains cas étude métallographique.

VI - 3.1 Traitement thermique

La forme et les dimensions des éprouvettes utilisées sont indiquées sur la figure 4a. Après usinage, les échantillons sont dégraissées, puis recuits à 1213 K sous vide (10^{-2} Torr) pendant de durées généralement fixées entre 30 mn et 1h. Le refroidissement a lieu lentement, toujours sous vide, à l'intérieur du four. Ce traitement permet d'éliminer une grande partie de l'hydrogène résiduel d'élaboration contenu dans l'échantillon.
Dans le but d'effectuer des trempes à l'huile en plus des traitements thermiques

simples, nous avons construit un four vertical à résistance chauffante . Les échantillons à traiter sont suspendus dans ce four à l'aide d'un fil d'acier dont l'extremité, à température ambiante, est soudée à une pastille de fer doux . Cet ensemble est retenu à son extrêmité par un puissant aimant se trouvant à l'extérieur de l'enceinte en acier inoxydable. A la partie inférieure du four et dans le même circuit sous vide un réservoir contenant une huile au silicone est incorporé. Il est alors possible de tremper l'éprouvette dans l'huile, en enlevant l'aimant, à partir d'une température comprise entre 673 K et 1373 K. L'éprouvette, dans sa chute, est guidée par un tube de silice étroit, jusqu'à la surface libre de l'huile; pour éviter tout choc avec les parois du four ou les joints sous vide.

VI - 3.2 Cellule d'électrolyse

Avant d'être disposées dans la cellule d'électrolyse, les éprouvettes subissent toujours un polissage électrolytique dans une solution perchlorique [31] (50 mA/cm^2) pendant une durée de deux minutes. Elles sont soigneusement lavées et séchées à la fin du polissage.

Un potentiostat, fonctionnant en générateur d'intensité imposée, permet de réaliser l'électrolyse intensiostatique d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 N [32] [33] .
Pour éviter les dégagements de chlore à l'anode, nous utilisons un dépolarisant anodique, l'hydrazine N_2H_4, introduite dans la solution à la concentration 0,1 M. Il se produit alors un dégagement gazeux d'azote sur l'anode conformement à la réaction suivante :

$$N_2H^+_4 \longrightarrow N_2 + 5H^+ + 4e$$

L'utilisation de l'acide chlorhydrique offre des avantages certains, car elle permet d'effectuer des chargements à basses températures. En effet, il existe un eutectique HCl - H_2O (24,8% HCl et 75,2% H_2O), [34] , dont la température est de 187 K. Nous pouvons ainsi réaliser des électrolyses en milieux aqueux à des températures comprises entre 253 K et 213 K.

Dans certains cas, le sulfure de carbone (CS_2) à été utilisé comme poison. Il nous a permis d'introduire des quantités d'hydrogène importantes pour des aciers écrouis, ou bien de cloquer des échantillons non écrouis, afin de déterminer

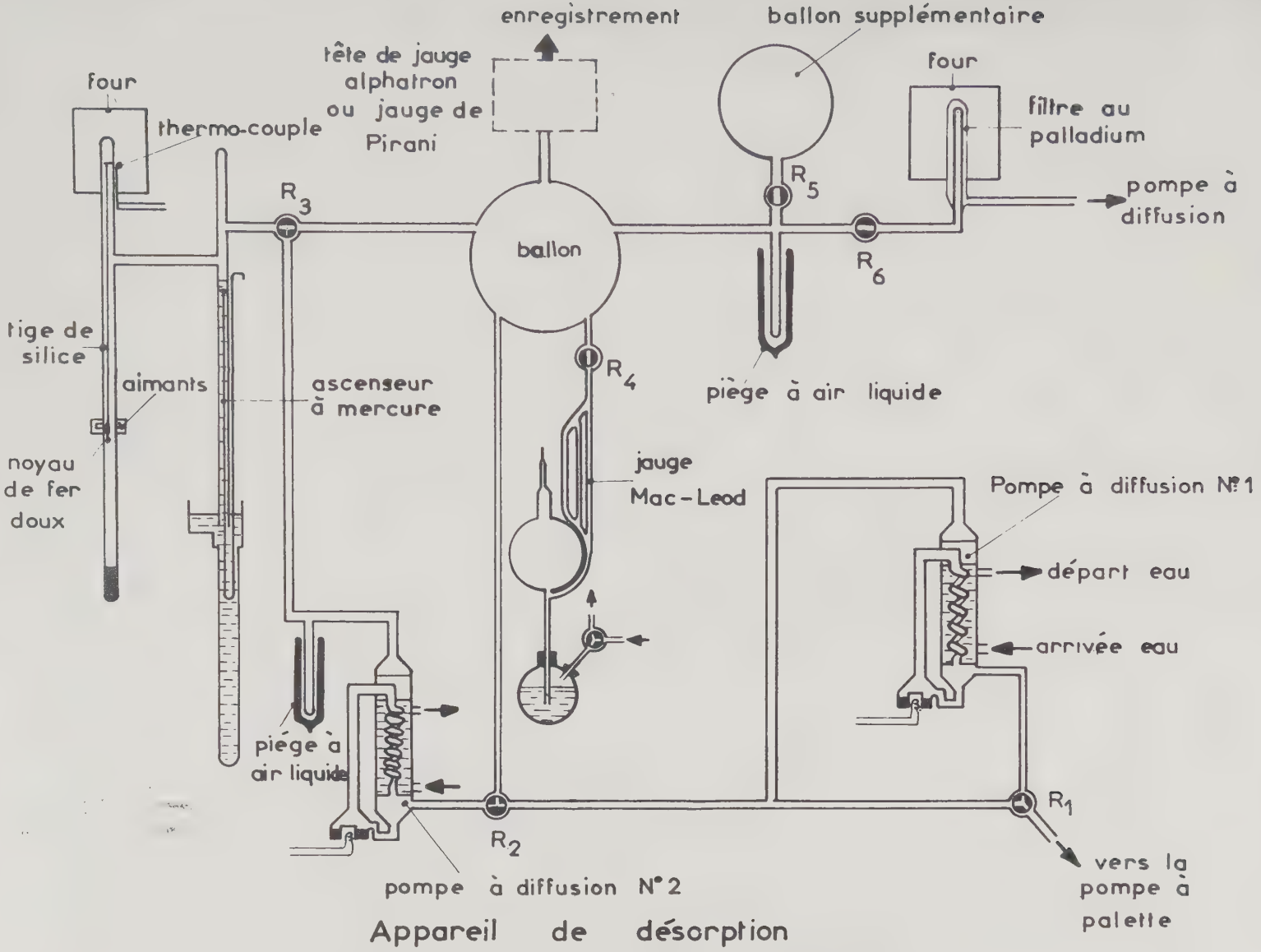

enregistrement
ballon supplémentaire
four
tête de jauge alphatron ou jauge de Pirani
four
filtre au palladium
thermo-couple
R5
pompe à diffusion
R3
ballon
R6
tige de silice
aimants
ascenseur à mercure
R4
piège à air liquide
jauge Mac-Leod
noyau de fer doux
Pompe à diffusion N°1
départ eau
arrivée eau
piège à air liquide
R1
R2
vers la pompe à palette
pompe à diffusion N°2
Appareil de désorption

Figure 13

l'influence du cloquage sur les mesures du frotement intérieur.
La densité du courant a rarement dépassé 1 mA/cm^2 pour éviter justement des processus irréversibles et, en particulier, le cloquage. La contre-électrode est une plaque plane de platine de large surface.

VI - 3.3. Cadmiage

Les mesures du frottement intérieur sont effectuées sous vide et a basses températures. Pour éviter qu'au cours de cas mesures l'hydrogène ne s' échappe, nous avons procédé à un cadmiage, opération qui consiste à couvrir la surface d' un échantillon par une fine couche de cadmium. Après chargement en hydrogène , nous procédons de nouveau à un deuxième polissage électrolytique. On introduit alors l'éprouvette dans le bain de cadmiage, composé d'une solution aqueuse de cyanure de cadmium, dont trois barres constituent les contre-électrodes . Nous avons utilisé un courant de 20 mA/cm^2 pendant une minute. La couche de cadmium déposée sur l'échantillon est, en général, bien homogène, et n' apporte aucune perturbation sur nos mesures de frottement intérieur.

VI - 3.4. Appareil de dégazage

Le dosage de l'hydrogène est basé sur le principe de l'extraction par chauffage sous vide. L'échantillon à doser est introduit dans l'appareil, indiqué sur la figure 13 par l'intérmediaire d'un sas de mercure pour éviter de casser le vide initial (10^{-5} Torr) réalisé par un groupe de pompage (pompe à palette + pompe à diffusion) [45] des filtres au palladium ont permis à PLUSQUELLEC et al de montrer que le gaz recueilli était à 98% de l'hydrogène.

Les mesures de pression sont faites avec un "alphatron" étalonnées à l'aide d'une jauge Mac-Leod. Le dispositif du type "alphatron" contient du radium dont la composition libère des particules α qui ionisent par choc les molécules du gaz. Le courant d'ions ainsi créés se rendent vers l'électrode collectrice de la chambre d'ionisation permettant d'obtenir une réponse linéaire de la pression allant de 100 Torr à 10^{-4} Torr. La précision de la méthode est supérieure à 0,1 cm^3 / 100 g.

VI - 3.5 Choix des alliages utilisés

Le but de notre travail à été d'étudier l'interaction hydrogène-dislocations dans plusieurs alliages de fer. Nous avons, en particulier, utilisé un fer ..ia-

tivement pur, trois aciers au carbone, un alliage Fe-Ni à basse teneur de carbone, un alliage Fe-Ni-C, et finalement un alliage Fe-Ni de zone fondue.

Le tableau ci-dessous donne la composition de ces alliages :

Matériau	C	Mn	S	P	Ni	Cr	Cu	Si	N_2
Fer	0,003	0,012	0,022	0,006	0,07	0,06	0,05	0,030	0,008
Acier A	0,06	0,59	0,021	0,019	0,06	-	0,02	-	0,008
Acier B	0,19	0,09	-	0,043	0,06	-	0,02	0,05	0,009
Acier C	0,19	1,18	0,010	0,032	0,08	0,01	0,15	0,40	0,008
Fe-Ni Z.F	0,004	0,01	0,008	-	35	-	-	0,009	-
Fe-Ni	0,015	0,50	0,020	0,01	34,8	-	0,01	0,20	-
Fe-Ni-C	0,43	0,76	0,021	0,011	24,5	-	-	0,39	-

Le fer et l'acier B sont des matériaux spécialement élaborés au Creusot - Loire, tandis que les aciers A et C sont des aciers industriels. Il à été nécessaire de normaliser ces matériaux par un recuit de recristallisation préalable, car nous n'avons pas obtenu des renseignements précis sur leur traitement antérieur. Les alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C nous ont été fournis par l'Institut de Physique des Usines Vitkovice d'OSTRAVA en Tchécoslovaquie. Ces alliages se présentent sous forme de barreaux. Après forgeage, les barreaux ont été soumis a un maintien (2h, 1320 K) suivi d'un refroidissement à l'eau à 300 K.

Nous avons choisi ces alliages dans le but d'étudier le comportement de leur défauts en présence de l'hydrogène. En outre, nous avons essayé de déterminer l'influence du carbone aussi bien dans le ferrite que dans la martensite; car cet élément favorise la fragilisation du fer par l'hydrogène ainsi que celle d'alliages Fe-Ni de structure martensitique.

CHAPITRE VII

VII - 6 MISE EN EVIDENCE DE L'INTERACTION HYDROGENE - DISLOCATIONS PAR LA METHODE DU FROTTEMENT INTERIEUR

L'hydrogène dans le fer ou les aciers fait apparaître un pic de SNÖEK à très basses températures 30 K < T_m < 50 K [55] [66] [5]. Pour expliquer l' apparition de ce pic, HELLER [5] propose une diffusion quantique des protons sans tenir compte d'une distortion éventuelle du réseau.

Le pic de SNÖEK dû à l'hydrogène disparaît très rapidement dans le cas d'un acier écroui et après un court vieillissement, pour faire apparaître à plus haute température un pic d'interaction hydrogène - dislocations.
Dans le cas du fer, un tel pic apparaît à des températures comprises entre 1 00 et 220 K. Sa position dépend évidemment de la fréquence, mais aussi de l'écrouissage, de la quantité d'impuretés contenues dans le fer, et du vieillissement de l'échantillon aprés chargement en hydrogène.
En effet, la formule (8), donnant le temps de relaxation conformément à la théorie de SCHÖECK, peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\tau = K\,T \cdot x_d \cdot l_o^2 \cdot \exp\,(E_r / RT) \qquad (10)$$

Cette formule a été obtenue en considérant une diffusion de l'hydrogène dans le réseau parfait du fer, régie par l'équation $D = D_o \exp - E_r/RT$, où Er représente l'énergie de diffusion de l'hydrogène dans le réseau du fer-α ; K est une constante caractéristique de l'échantillon.

En tenant compte de la relation (5) correspondant à un équilibre local entre l'hydrogène en solution et l'hydrogène piegé sur les dislocations :

$$\tau = K\,T \cdot x_r \cdot l_o^2 \cdot \exp.\left(\frac{E_r + E_s}{R\,T}\right) \qquad (11)$$

La quantité $\Delta H = E_r + E_s$ représente, dans le cadre du modèle de SCHÖECK, l'énergie d'activation correspondant au processus d'interaction hydrogène-dislocations. Elle est égale à la somme des énergies de saut du proton dans le réseau parfait et du réseau parfait sur une dislocation.

Nous remarquons que, le temps de relaxation τ_m (temps de relaxation au sommet du pic) dépend d'un terme exponentiel en $1/T_m$. On en déduit que lorsque x_d et x_r

diminuent, l_o restant constant, la température T_m du maximum du pic décroît . De même lorsque l_o diminue, T_m décroît, et cela pour un même x_d et une même fréquence d'expérience.

Supposons maintenant l_o constant. Admettons que l'intensité de relaxation maximale du pic d'écrouissage dû à l'hydrogène Q_m^{-1} est proportionelle à sa fraction atomique sur les dislocations [83] :

$$Q_m^{-1} = q \cdot x_d$$

Il en résulte, que si on tient compte de la relation (10), et sachant que au maximum du pic d'écrouissage $\omega\tau_m = Cte$, on aura en remplacant x_d par sa valeur :

$$Q_m^{-1} = M' / T_m \exp(-E_r/RT_m)$$

Soit :

$$Ln\ (Q^{-1} \cdot T_m) = M'' - \frac{E_r}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \qquad (12)$$

où q, M' et M'' se sont des constantes pour une fréquence donnée.

La relation (12), ainsi établie, permet de conclure, que dans un échantillon dont la stucture interne reste invariable, lorsque x_d varie, $L_n (Q_m^{-1} \cdot T_m)$ exprimé en fonction de $1/T_m$ est une droite, dont la pente est $- E_r / R$.

Remarque : L'ensemble des résultats expérimentaux sur l'interaction hydrogène - dislocations dans le fer obtenus jusqu'à ce jour ne permet pas de trancher , si l'apparition du pic d'écrouissage est bien dû au mouvement des dislocations ou à la réorientation des interstitiels dans les champs de contraintes de ces dislocations. En effet, plusieurs travaux récents s'opposent complètement en ce qui concerne les résultats expérimentaux et leurs interprétations théoriques. De notre part, nous essaierons précisement dans la suite d'éclaircir certains aspects importants en relation avec le pic d'écrouissage.

CHAPITRE VIII

INTERACTION HYDROGENE - DISLOCATIONS DANS UN FER

VIII - 1 GENERALITES

L'influence de l'hydrogène sur le frottement intérieur d'un fer relativement pur, a été le plus systématiquement étudiée par GIBALA [55] , qui a opéré sur des fréquences de l'ordre de 80 kHz.

De notre part, nous n'avons pas procédé à une étude systématique du pic d'écrouissage dans le fer ; toutefois, nous avons voulu vérifier, comparer,et compléter un certain nombre des résultats obtenus par d'autres auteurs dans un domaine de fréquences pour lequel aucune autre étude n'avait été effectuée jusqu'à maintenant. Ces essais sur un fer à 0,003% de carbone ne constituent qu'une introduction à une étude détaillée et systématique des aciers, en particulier de l'acier B à 0,19% de carbone.

VIII - 2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin d'éliminer une partie de l'hydrogène residuel d'élaboration (0,8 cm^3/100g), et d'homogénéiser le métal brut, une plaque de fer a été recuite sous vide pendant une heure à 930° C. Cette plaque a été ensuite laminée pour réduire son épaiseur de 12%, car il semble que, dans le cas d'un fer pur, un écrouissage à froid inférieur à 18% n'entraîne pas la formation des vides internes importants ni d'amorces de microfissures [57]. Les échantillons ont vieilli pendant 24 heures à la température ambiante, et ensuite ils ont été usinés dans la masse du métal ainsi traité.

Le spectre de frottement intérieur d'une éprouvette non chargée en hydrogène ne fait apparaître aucun pic (fig.14, courbe d). Après chargement en hydrogène (3,5 cm^3/100 g), suivi d'un vieillissement pendant 48 heures à l'ambiante il met en evidence un pic beaucoup plus large par rapport au pic idéal de Debye(fig. 14, courbe a). Sa température T_m est de 153 K pour une fréquence de 100 Hz. Après une première montée en température (courbe a, points en forme de cercle)et un court arrêt au point A, l'éprouvette est de nouveau rapidement refroidie à la température de 77 K. Une seconde montée permet de redécrire complètement la courbe a (points en forme de triangle).

Le vieillissement du même échantillon à 298 K conduit à une évolution du pic vers les basses températures et à une diminution de son intensité.

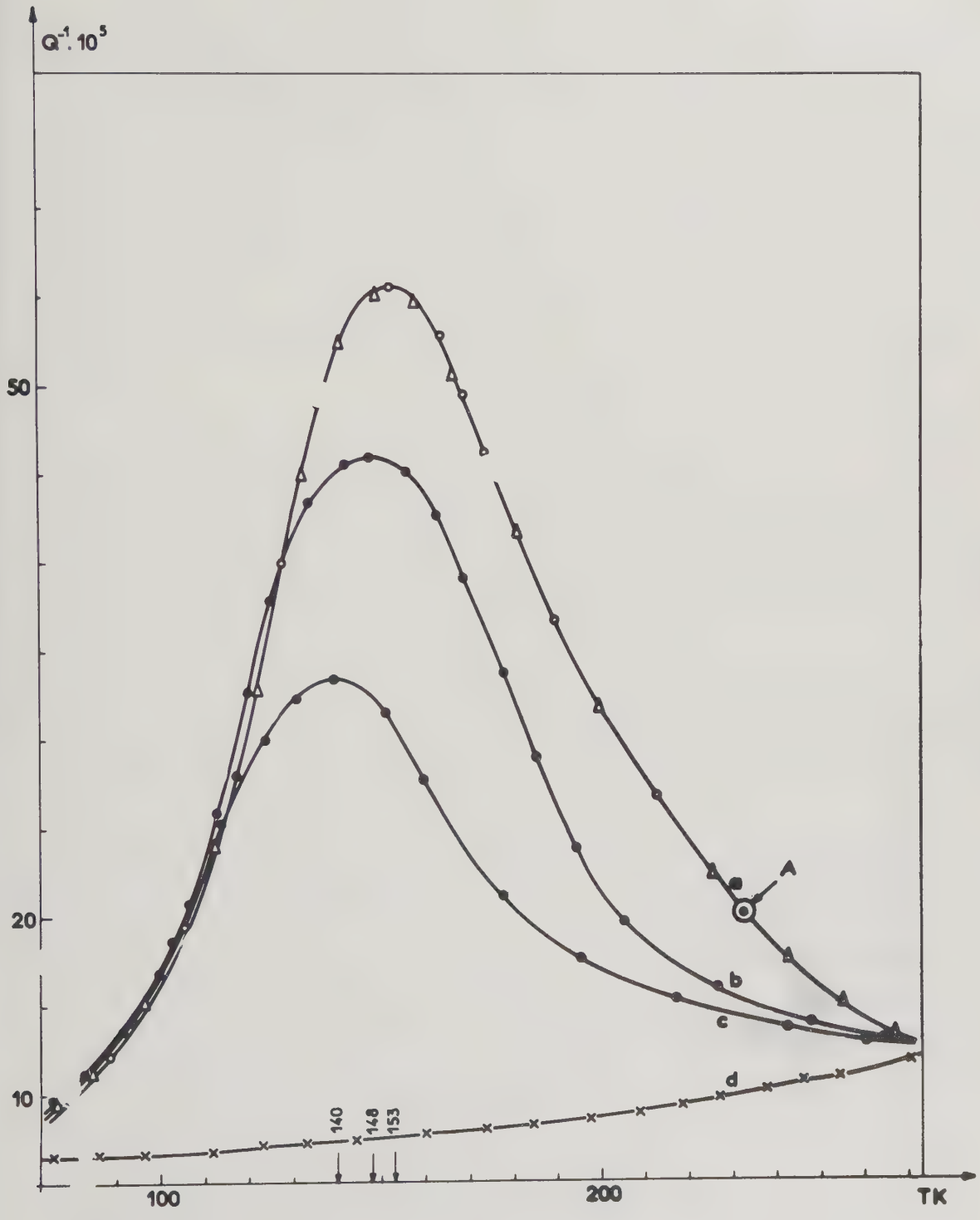


Figure 14

Pics d'écrouissage dûs à l'hydrogène dans un fer écroui de 12% (110 Hz):

a) Maintenu 48 heures à 300 K après chargement;

b) après 72 heures à 300 K;

c) après 240 heures à 300 K;

d) echantillon non chargé.

Si l'évolution observée répond aux trois conditions suivantes :

1) La présence du pic d'écrouissage est due au mouvement des dislocations;

2) Un équilibre simple existe entre l'hydrogène dans le réseau parfait et l' hydrogène sur les dislocations libres ;

3) La hauteur du maximum du pic est directement proportionnelle à la concentration atomique de l'hydrogène sur les dislocations ;

alors la quantité Ln (T_m . Q_m^{-1}) portée en fonction de $1/T_m$ doit être une droite conformément aux hypothèses du chapitre VII. En effet, la figure 15 montre bien, que les points obtenus à l'aide des courbes de la figure 14 se trouvent sur une droite. La formule (12) nous permet de déduire la pente de cette droite égale à :

$$- E_r / R = 980 \pm 300 \text{ cal/mole}$$

d'où

$$E_r = 1960 \pm 600 \text{ cal/mole}$$

Cette valeur de l'énergie d'activation du saut de l'hydrogène E_r dans le réseau parfait du fer-α est en bon accord avec certaines valeurs obtenues par d' autres auteurs grâce également à la méthode du frottement intérieur [55].

Il est intéressant de noter, qu'après 240 heures de vieillissement à l' ambiante la concentration de l'hydrogène contenue dans l'éprouvette est de 3,2 cm^3/ 100 g; on peut donc considérer que la concentration globale en hydrogène n'a pas variée.

Dans le but de montrer que le pic d'écrouissage est bien dû à une interaction dislocations libres-hydrogène, nous avons écroui un échantillon de 12% par laminage, et nous l'avons soumis à un recuit sous vide a 400°C pendant 14 heures. Ce traitement permet de restaurer une grande partie des dislocations présentes sans pour autant permettre l'élimination des défauts importants, vides internes, précipités, etc. Un tel type d'échantillon n'a jamais permis d'obtenir un pic d'écrouissage dû à l'hydrogène. Des pics de faible intensité ont été obtenus seulement dans le cas où le métal chargé brutalement présentait des cloques.

VIII - 3 INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble de ces expériences montre, que nos résultats sont conformes à la théorie de SCHOECK.

Les pics obtenus peuvent être décrit par une distribution normale des loga-

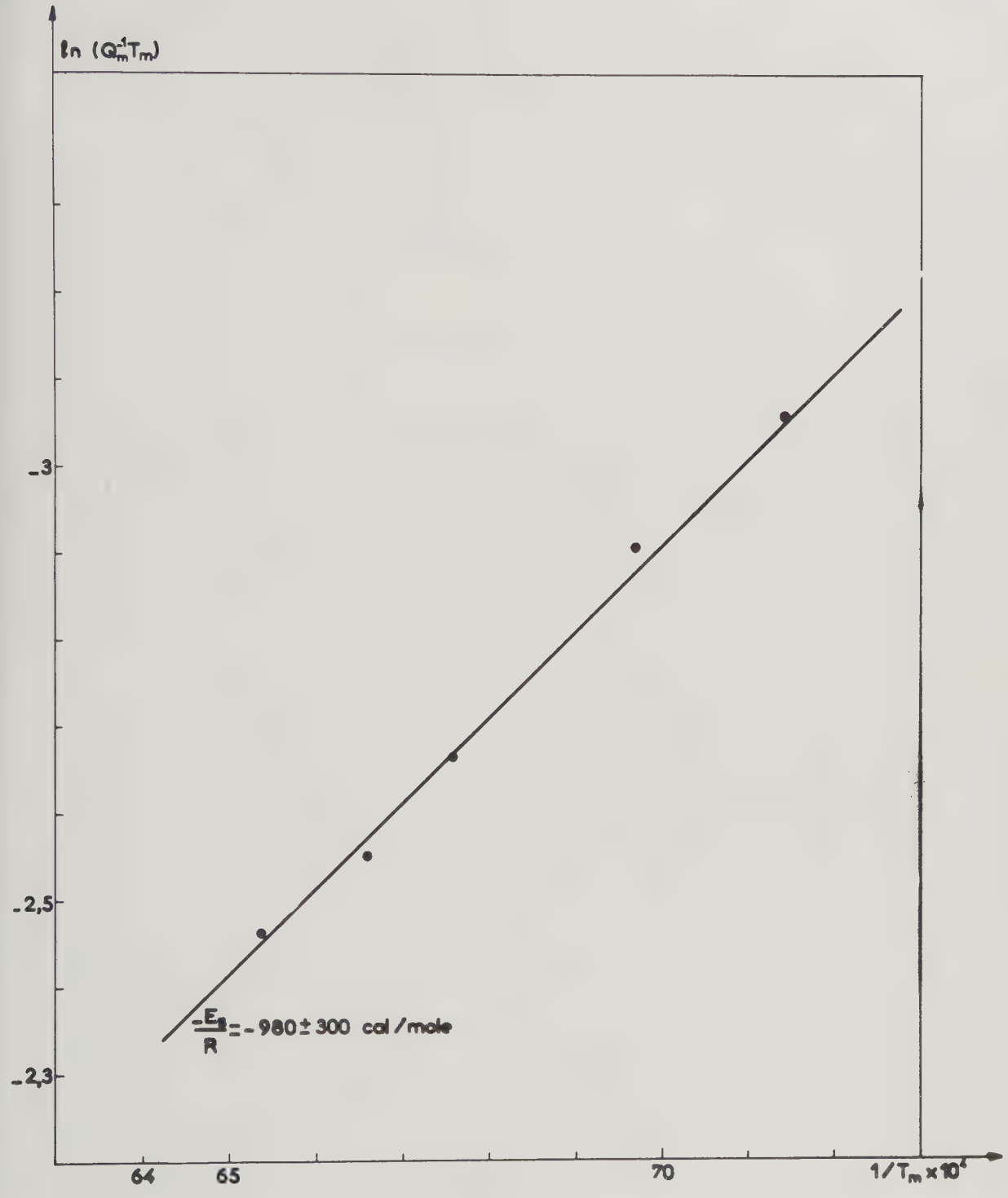


Figure 15

rithmes des temps de relaxation conformément à la théorie de NOWICK et BERRY [65] . Afin de le montrer, nous avons comparé les résultats correspondants à la courbe (a) de la figure 14 à ceux calculés par NOWICK et BERRY pour une distribution donnée du temps de relaxation.

Sur la figure 16, les traits pleins représentent la courbe $Q_m^{-1} = f(x')$ calculée pour $\beta = 8,0$, tandis que les points portés sur ce graphique sont relatifs aux résultats expérimentaux obtenus. On remarque, que la distribution expérimentale est très proche d'une distribution Gaussienne logarithmique ayant comme paramètre $\beta = 8,0$.
Une telle distribution peut provenir soit d'une distribution correspontante aux termes préexponentiels τ_o de τ, soit de l'énergie d'activation ΔH , soit enfin des deux à la fois. Il semble, toutefois, que les énergies d'activation obtenues pour plusieurs pics d'écrouissage sont identiques [57]. Ceci montre, alors , que les pics d'écrouissage dûs à l'hydrogène soient exclusivement dûs à une distribution des τ_o . E_r et E_s étant supposés constants, le temps de relaxation dépend de l_o^2 ; on peut alors considérer, que la distribution observée dérive d' une distribution similaire des carées des longueurs de boucles des dislocations libres.

L'évolution des pics vers les basses températures, constatée sur la figure 14, est en partie due à une effusion de l'hydrogène pendant le vieillissement de l'éprouvette à la température ambiante. Cette effusion n'est pas la seule responsable de cette évolution. En effet, après la disparition complète du pic (20 jours de vieillissement a 300 K), il reste encore une grande quantité d'hydrogène au sein du métal ($3\ cm^3$ / 100 g). La constatation ci-dessus montre que, pendant le vieillissement d'une éprouvette de fer contenant de l'hydrogène, une redistribution des protons a lieu. Cette redistribution peut être de deux sortes:

premièrement, les protons se trouvant dans le réseau parfait du fer précipitent progressivement sur les défauts importants, par exemple amas de dislocations, amas de lacunes, joints de grains, etc: cette précipitation n'est pas instantanée, même à 298 K.
WEINER et GENSANER [66] ainsi que GIBALA [55] ont constaté une diminution relativement lente de l'intensité du pic de SNÖEK dû à l'hydrogène après vieillissement à des températures comprises entre 298 K et 50 K.
De même COMBETTE [67] a remarqué que, dans le cas du nickel, la précipitation

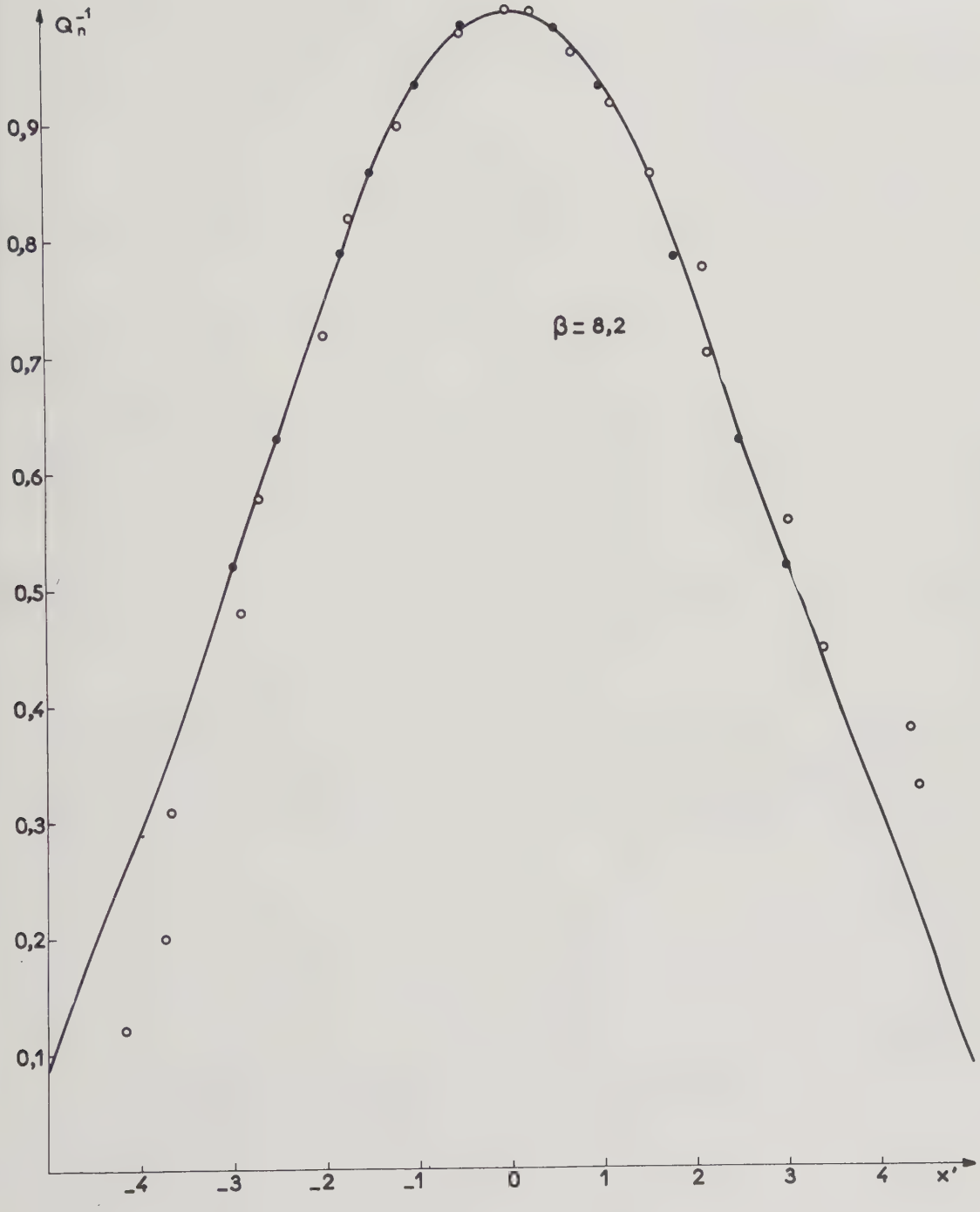


Figure 16

de l'hydrogène sur des dislocations libres récemment formées dépend du temps.

Deuxièmement, les protons migrent le long d'une boucle de dislocation libre vers ses points d'ancrage. Nous verrons plus loin, que ce mouvement est accéléré par la mise en sollicitation cyclique des échantillons. Or, la présence de l'hydrogène sur les défauts importants, donc peu mobiles, ainsi qu'au voisinage des points d'ancrage des boucles de dislocations libres ne contribue pas à la formation du pic d'écrouissage.

Pour calculer une énergie d'activation associée au pic d'écrouissage, nous avons comparé nos résultats à ceux de GIBALA [55], qui a opéré pour un écrouissage analogue avec un fer de même pureté à une fréquence de 80 kHz, et a obtenu une température T_m d'environ 200 K.
Pour notre part et pour une fréquence de 110 Hz, nous obtenons une température $T_m = 153$ K.

De la formule (3), on en déduit une énergie d'activation associée au phénomène :

$$\Delta H = 8530 \pm 1200 \text{ cal/mole}$$

Conformément au chapitre VII, $\Delta H = E_s + E_r$ et comme $E_r = 1960 \pm 600$ il vient alors :

$$E_s = 6570 \text{ cal/mole}$$

E_s correspond à une énergie de liaison entre l'hydrogène et les dislocations ; elle paraît relativement importante de l'ordre de 0,37 eV. L'énergie de liaison calculée ci-dessus est la somme algébrique des interactions définies au chapitre II, c.à d.

$$E_s = E_a + E_b + E_c + E_e$$

Bien qu'il soit pratiquement impossible d'évaluer séparément la contribution de chacune de ces interactions, il semble que la plus importante soit E_a [53].

VIII - 4 REARRANGEMENT DE L'HYDROGENE SUR LES BOUCLES DES DISLOCATIONS LIBRES

Nous avons admis précédemment que le pic d'écrouissage était dû au déplacement des dislocations, qui entraînent les protons qui s'y trouvent piégés.

Pour pouvoir montrer qu'un mouvement parallèle le long d' une dislocation existe (cf III-4), et qu'il est possible de le prouver expérimentalement , nous

avons réalisé des essais à des températures inférieures à la température T_m du pic ; sous ces conditions le mouvement perpendiculaire devient négligeable. Nous avons opéré en vibrations forcées, à amplitude constante ($\varepsilon_m = 10^{-6}$) tel que $\sigma < \sigma_c$. Nous avons ainsi suivi la capacité d'amortissement de l'éprouvette en fonction du temps. Le mouvement parallèle tend à grouper et diriger les protons vers les points d'ancrage immobiles des dislocations. Il doit en résulter une augmentation de la longueur moyenne des boucles des dislocations libres et une diminution du nombre des points d'ancrage mobiles. Cela se traduirait par une augmentation du frottement intérieur et une diminution corrélative du module d'élasticité.

La figure 17 (courbe b_1) montre que le frottement intérieur d'un échantillon de fer, écroui de 12% , chargé en hydrogène, soumis ensuite à des oscillations forcées à sa fréquence de résonance pendant une durée de trois heures à 77 K, augmente avec le temps et tend vers une valeur limite. Si nous laissons dans la suite l'éprouvette au repos, nous observons, alors, une nette décroissance de son frottement intérieur (fig.17,courbe b_2).
Il est particulièrement intéressant de constater que l' éprouvette ne retrouve plus son état initial à la fin du cycle qui lui a été imposé et qu'elle présente un Q^{-1} supérieur à celui indiqué au début de sa mise en sollicitation cyclique.

Ce phénomène n'apparaît pas d'une part lorsque l'éprouvette n'est pas chargée en hydrogène (fig.17,courbe a) et d'autre part lorsqu'elle contient des quantités importantes de ce gaz (10 à 20 cm^3 / 100g).

Cela nous amène à penser, que le mouvement parallèle des protons par rapport aux dislocations lignes n'est obsérvable par la méthode du frottement intérieur que

a) lorsque le mouvement perpendiculaire des protons par rapport à la dislocation ligne soumise à une sollicitation cyclique est peu important (température de sollicitation inférieure à la température du maximum du pic);

b) lorsque la concentration totale en hydrogène est relativement peu importante.

La redistribution induite par une sollicitation cyclique prolongée est en partie reversible. En effet, si on laisse l'éprouvette au repos , l' agitation thermique est probablement suffisante pour qu'une grande partie des protons re-

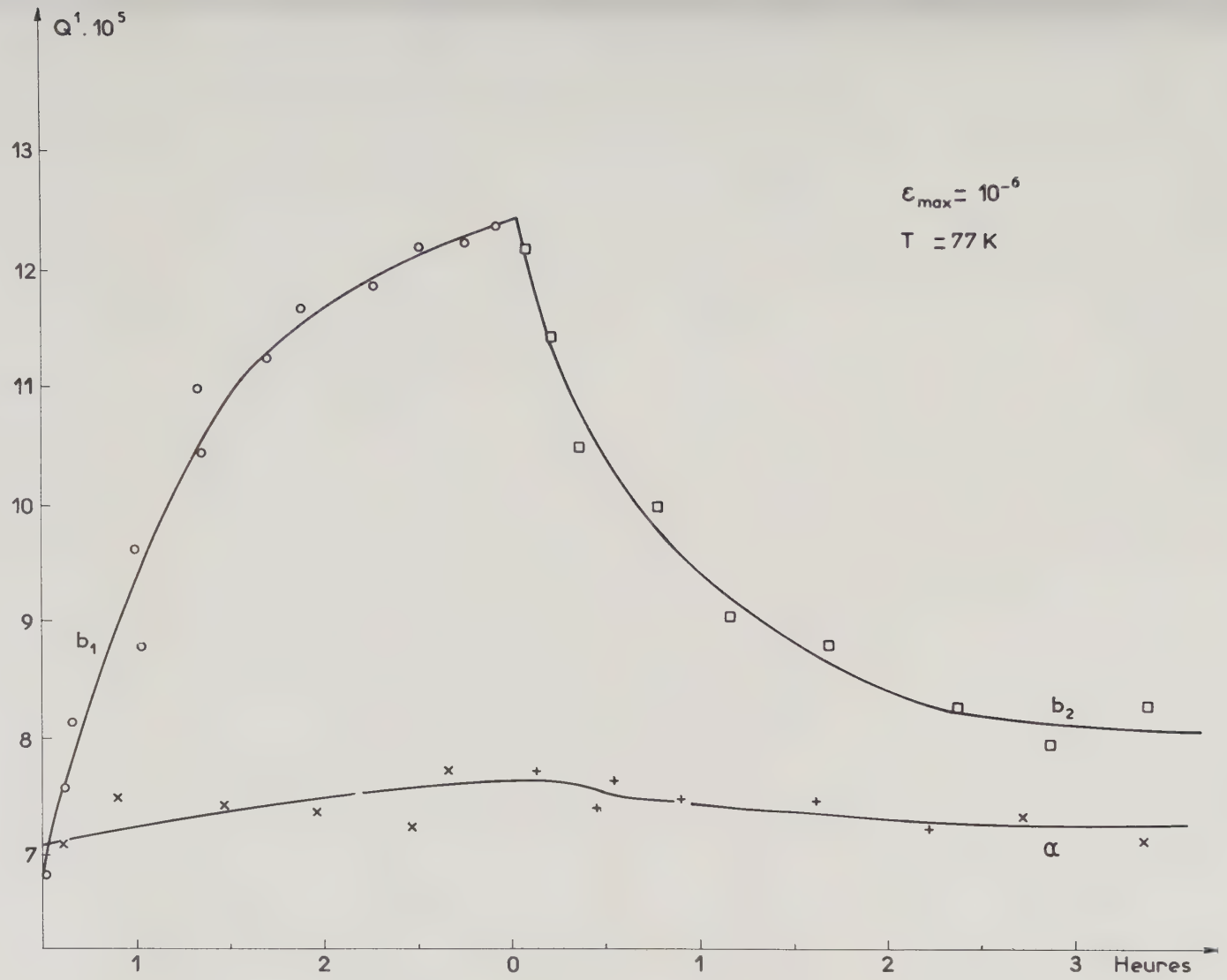

$Q^1.10^5$
13
12
11
10
9
8
7
$\varepsilon_{max} = 10^{-6}$
T = 77 K
b_1
b_2
α
1
2
0
1
2
3
Heures

Figure 17

gagnent leurs positions intitiales ; par contre, à 77 K certains protons situés près des défauts importants, (atomes de carbone ou d'azote....), constituant des points d'ancrage immobiles des dislocations, s'y fixent sur ces points d'une manière irreversible.

CHAPITRE IX

PIC D'ECROUISSAGE DU A L'HYDROGENE DANS LES ACIERS

IX - 1 GENERALITES

Bien que la diffusion et la solubilité de l'hydrogène dans les aciers soient bien connues, les études sur son interaction avec les dislocations n'ont pas encore permis d'aboutir à des conclusions précises et complètes. La complexité du problème nécessite l'utilisation des méthodes sensibles, comme celle du frottement intérieur. C'est par cette méthode que certains auteurs ont étudié des aciers à basse teneur de carbone [57] . Pour notre part, nous avons procédé à une étude systématique de l'acier B à 0,19% de carbone (cf/VI-3.5), tandis que les aciers A et C ont uniquement servi à titre de comparaison.

Des nombreux paramètres régissent les phénomènes attribués à la présence de l'hydrogène dans la ferrite. En particulier, les dislocations comportent des atomes de carbone ou d'azote, isolés ou sous forme de carbures, ou autres. Leur rôle n'étant pas suffisamment exploré, nous allons montrer que leur influence reste toute de même très importante.

IX - 2 PIC D'ECROUISSAGE DU A L'HYDROGENE DANS UN ACIER A 0,06% DE CARBONE

L'acier A, recuit sous vide pendant 30 minutes à 920° C, a était écroui de 6% par traction. Il a était ensuite laissé vieillir 8 heures à la température ambiante. Chargé pendant une courte durée (5 minutes), il contient alors 0,7 cm^3/100 g d'hydrogène. Son spectre de frottement intérieur (fig. 18,courbe b) fait apparaître un pic bien marqué de faible largeur à la température T_m = 135 K. L'intensité du pic par rapport au fond continu d'amortissement, évalué en considérant la continuité du spectre avant et après le pic d' écrouissage , est de 3.10^{-4}. La courbe a (fig.18) représente le spectre du frottement intérieur d' un autre échantillon de l'acier A, écroui aussi de 6% par traction, mais chargé pendant une heure et demi en présence de CS_2 ; en fin d' expériences il contient 6 cm^3/100 g. Ce spectre présente un pic très étendu, qui est la superposition d' au moins deux pics distincts.

Ces résultats nous ont conduit à penser que le problème de l' interaction hydrogène-dislocations dans les aciers est beaucoup plus complexe que dans le fer relativement pur. Nous avons entrepris une étude systématique de cette interac-

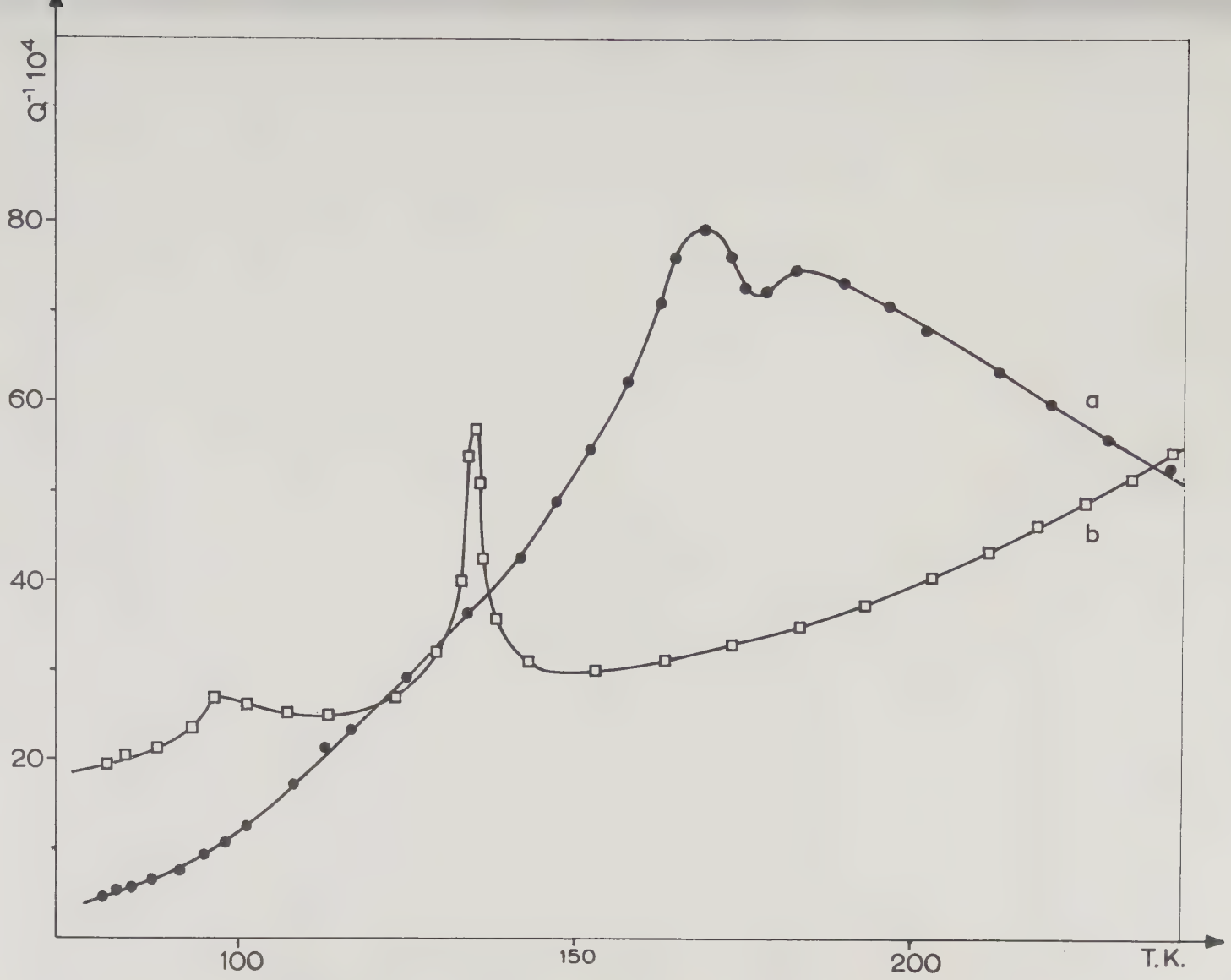


Figure 18

Acier A écroui de 6%: a) chargé 7 minutes (0,6 cm^3/100g);
b) chargé 24 heures (6,2 cm^3/100g).

tion.

IX - 3 ETUDE D'UN PIC D'ECROUISSAGE DU A L'HYDROGENE DANS UN ACIER A 0,19% CARBONE

Pour étudier d'une manière systématique l'interaction hydrogène-dislocations dans l'acier B, nous avons realisé un programme d'écrouissages par traction entre 0 et 16%. Afin qu'une comparaison des résultats soit possible, seules les éprouvettes correspondant à des quantités d'hydrogène analogues étaient prises en considération. Nous avons aussi tenu compte du fait qu'après écrouissage à 300 K, la stucture interne de l'acier évolue par la précipitation du carbone et l'épinglage progressif des dislocations libres. L'ensemble a été complété avec des essais comportant des écrouissages post-chargement.

La figure 19 donne l'allure des pics obtenus pour l'acier B pour un écrouissage moyen de l'ordre de 6,30%. La courbe c correspond à une éprouvette écrouie mais non chargée en hydrogène, tandis que les courbes a et b sont celles obtenues par la même éprouvette contenant 4,5 $cm^3/100$ g d'hydrogène.
Nous remarquons que le fond continu d'amortissement est legèrement supérieur pour l'échantillon chargé, ce qui signifie que le fait d'introduire l'hydrogène au sein de l'éprouvette crée probablement des nouveaux défauts.

Deux pics principaux apparaissent immédiatement après la fin du chargement en hydrogène (courbe a); l'un, bien prononcé, situé à la température T_m egale à 130 K, l'autre, très étalé, à une température plus élevée (T_m = 175 K).
Après une première montée en température et un court arrêt à 280 K, une seconde montée revèle, que l'ensemble de deux pics a évolué vers les basses températures. Or, la température du premier pic n'est plus que T_m = 120 K, son intensité ressortant diminuée, $\Delta Q_m^{-1} = 2,7 \cdot 10^{-4}$.

Les phénomènes ainsi observés montrent qu'il existe une certaine similitude entre les résultats obtenus dans le fer pur et ceux dans un acier au carbone. Néanmoins, d'importantes différences apparaîssent aussi bien sur la forme des pics que sur la vitesse avec laquelle évoluent dans le temps. La suite de notre exposé fera ressortir lesorigines probables des nouveaux phénomènes relatifs à l'acier.

IX - 3.1 Pic d'écrouissage dans l'acier recuit

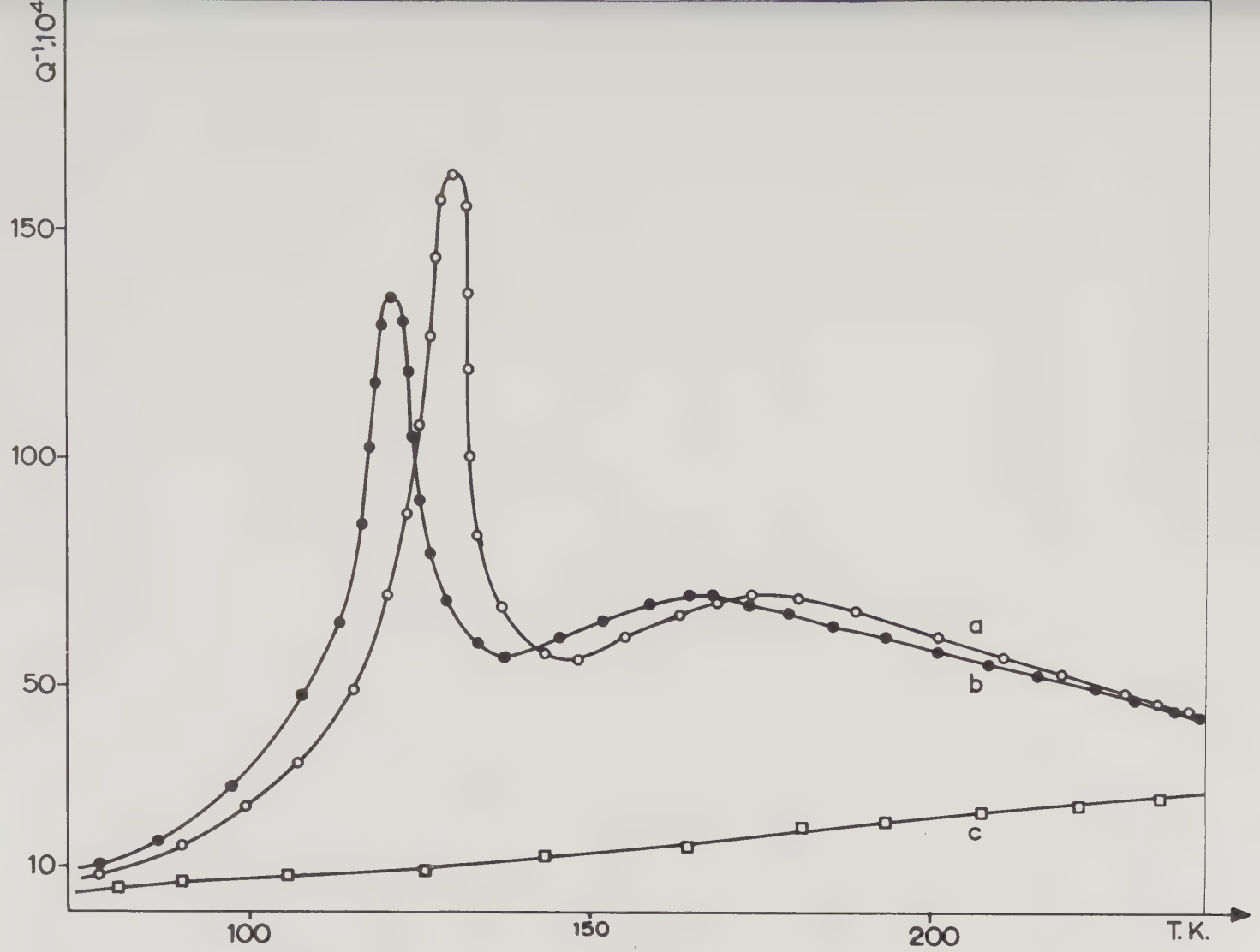


Figure 19

Acier B écroui 6,30%: a) chargé en hydrogène (4,5 cm^3/100g);
b) après une seconde montée en température;
c) non chargé en hydrogène.

Avant d'étudier l'interaction hydrogène-dislocations sur des échantillons écrouis, nous nous sommes proposés, tout d'abord, d'envisager l'influence de l'hydrogène sur le frottement intérieur de l'acier recuit. Le recuit était effectué à la température de 1213 K pendant une durée de 60 minutes, quant au refroidissement jusqu, à la température de 300 K, il a été assez lent d'une durée de 16 heures.

Un échantillon récuit admet une densité des dislocations relativement faible (10^7 à 10^8 cm^{-2}). Après refroidissement, ces dislocations sont bloquées par les nuages d'impuretés, dont la plus grande partie est constituée par des atomes de carbone ou d'azote (80 ppm) ; elles sont donc peu mobiles, et elles ne pourrons pas contribuer à la formation d'un pic dû à un mouvement des dislocations libres.

La figure 20 (courbe a) représente le spectre du frottement intérieur d' un échantillon recuit et non chargé. Aucun pic n'apparaît. Après chargement pendant 24 heures (1,5 cm^3 /100 g) son spectre n'est que très légèrement modifié , sans pour autant faire apparaître un pic. Dans un acier recuit WEINER et GENSAMER [66] n'ont observé un pic qu'après 72 heures de vieillissement à 300 K.
Pour notre part nous avons procédé à des vieillissements successifs de 12,36, 96 heures à 300 K sans avoir pu obténir un pic d'écrouissage de notre échantillon non écroui.

Au contraire, une éprouvette chargée brutalement (10 mA/cm^2 en présence de CS_2), et présentant des cloques en fin chargement, met en évidence un pic situé à une température relativement haute (T_m=220 K)pour la fréquence considerée (110 Hz). Après plusieurs essais, nous avons constaté que ce pic de faible intensité n'apparaissait qu'en présence des cloques, visibles ou non à l'oeil nu.Nous avons pu alors attribuer sa présence aux défauts de surface créés par un chargement brutal. Toutefois, et à cause de son instabilité et sa faible intensité les causes profondes de son apparition n'ont pas été déterminées.

La courbe d représente le spectre obtenu par le même échantillon, soumis à un écrouissage de 3,5%, suivi d'un court vieillissement (15 minutes) à 300 K.Deux pics principaux apparaissent, analogues à ceux obtenus par l'acier A (cf IX -2); un troisième de faible intensité se situe à la température de 228 K. Ce dernier est surement dû aux cloques, toujours présents à la surface de l' échantillon après écrouissage.

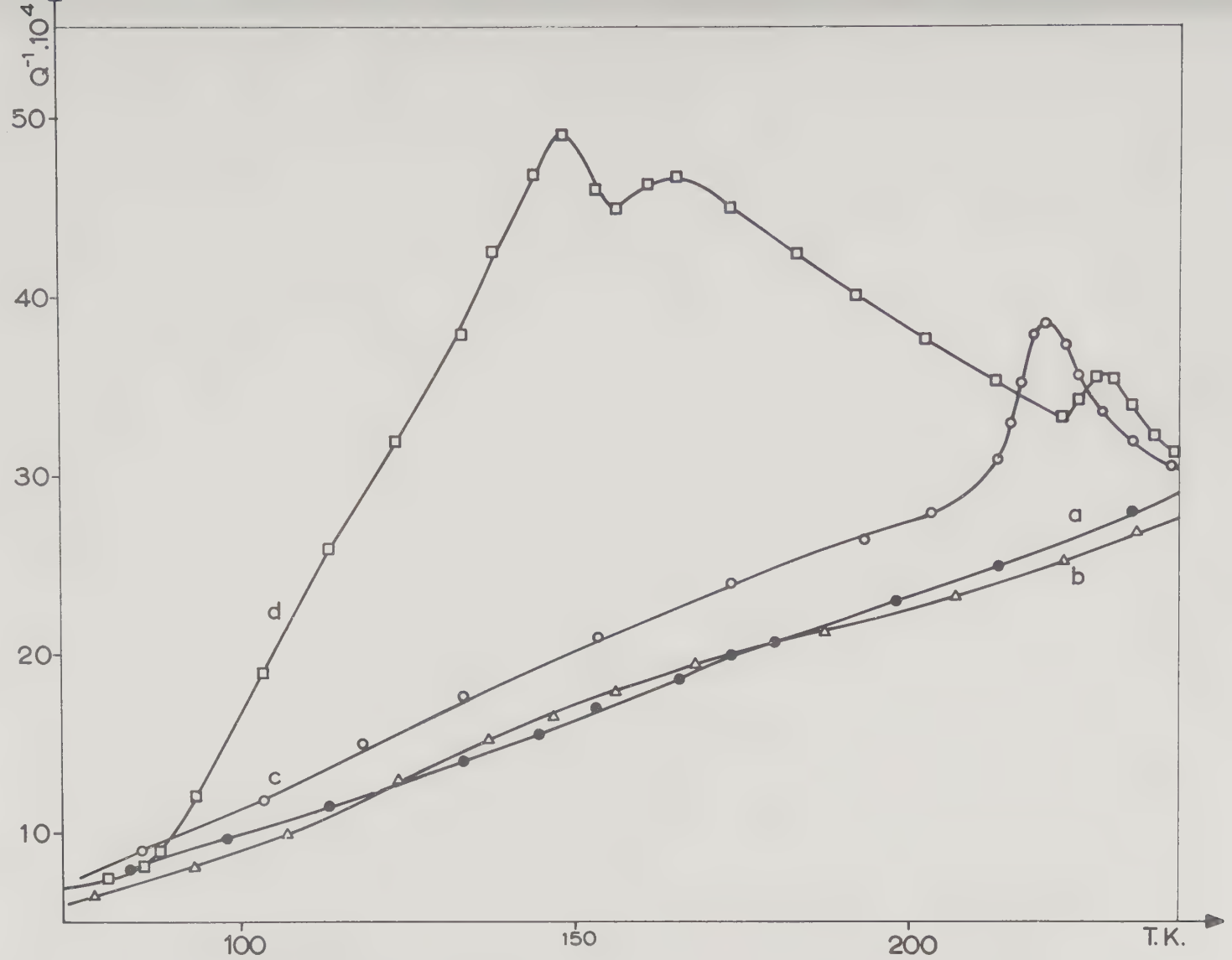


Figure 20

Acier B recuit

a) Non chargé en hydrogène;
b) chargé (1,5 cm^3/100g);
c) chargé brutalement (présence des cloques);
d) échantillon (c) écroui de 3,5%.

IX -3.2 Influence d'un vieillissement à 300 K après écrouissage

La déformation plastique d'un acier conduit, en général, à une chute du module d'élasticité E et à une augmentation de son frottement intérieur, Q^{-1} ; alors qu'un vieillessement ultérieur provoque une augmentation de E, et une diminution de Q^{-1} . Ce dernier phénomène s'observe dans le cas d'un écrouissage ou juste après trempe, car les atomes de carbone ou d'azote précipitent sur les dislocations libres ou mobiles, provoquant ainsi une diminution rapide de la longueur moyenne des boucles des dislocations libres, c. à d. de l_o [89] . Dans cette optique , nous verrons tout d'abord l'effet de cette précitation sur la forme du pic d'écrouissage dû à l'hydrogène.
La théorie de SCHÖECK [53] prévoit que le temps de relaxation du processus d'interaction hydrogène-dislocations dépend du carré de la longueur moyenne des boucles des dislocations libres. Il en résulte, que l'effet d'un changement de l_o doit être important sur l'allure et la température T_m du pic.

a) Variation du frottement intérieur d'un acier après écrouissage

STEPHENSON et CONARD [89] ont constaté, qu'après déformation d' un alliage Fe-C ou Fe-N l'intensité du pic de SNÖEK s'accroît, tandis qu'avec le temps et par vieillissement ultérieur son amplitude maximale décroît. D'une manière analogue après trempe d'un alliage Fe-C son frottement intérieur décroît en se stabilisant après un temps déterminé [90] [59] . Cette décroissance dépend fortement de la vitesse de trempe. La diminution du frottement intérieur ci-dessus est généralement attribuée à une précipitation du carbonne sur les dislocations.

Nous nous sommes proposé avant tout chargement en hydrogène d' étudier d' abord le comportement de l'acier écroui pendant son vieillissement à la température ambiante. Nous avons constaté, aprés écrouissage de 8% d'un échantillon d' acier B, une augmentation caractérisée du frottement intérieur (100 Hz, 300 K). Lors d'un vieillissement à 300 K nous avons simultanement observé :

- une diminution du frottement intérieur
- une augmentation correlative de la fréquence pour une géometrie donnée , donc une augmentation du module d'élasticité.

La figure 21 fait apparaître des variations linéaires du frottement intérieur en fonction du logarithme du temps. Ces variations sont dues à la précipitation des interstitiels, notamment du carbone, sur les dislocations liberées de

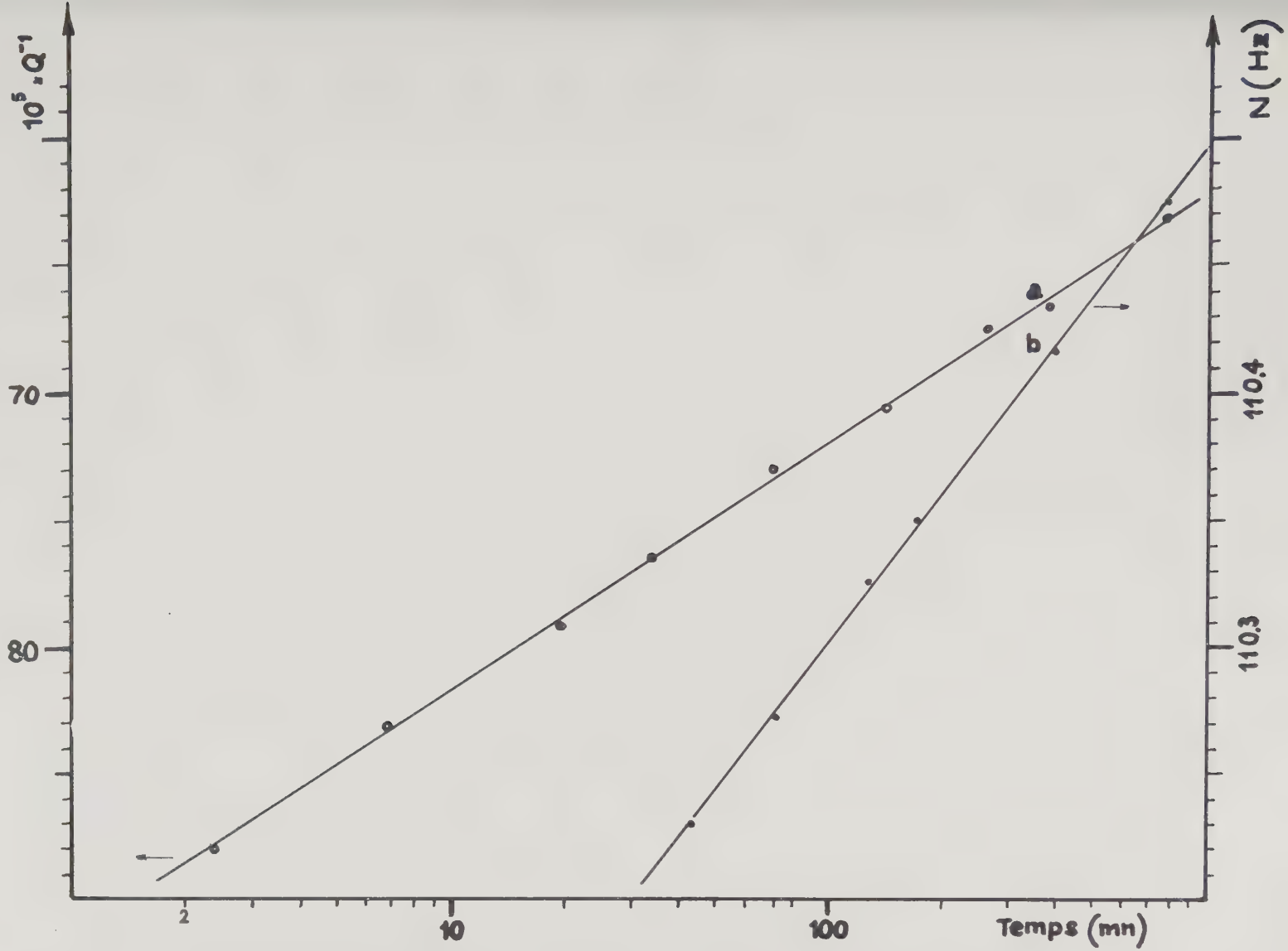


Figure 21 Variation du frottement intérieur (a) et de la fréquence (b) en fonction du temps, d'un échantillon d'acier B écroui de 7,9% (N=110 Hz).

eurs atmosphères par la déformation plastique, et deviennent négligeables après n vieillissement de 18 heures à 300 K. Cet épinglage progressif des dislocations ar les atomes de carbone conduit à des boucles libres de plus en plus courtes ; l en résulte la diminution du frottement intérieur et une augmentation du module d'élasticité.

La précipitation du carbone devrait permettre de vérifier dans quelle mesure la longueur moyenne des boucles libres des dislocation influence la position et la forme du pic d'écrouissage.

Etant donné que le chargement à 300 K introduit nécessairement un vieillissement de durée équivalente, il a été envisagé successivement le comportement d'acier dans le cas suivant :

- Chargé à 230 K sans vieillissement à 300 K;
- Chargé à 300 K après vieillissement de courte durée à 300 K ;
- Chargé à 300 K suivi d'un vieillissement de longue durée à 300 K.

Les chargements à 230 K ont pour but de retarder la précipitation du carbone sur les dislocations après écrouissage. En effet, nous avons constaté, lors de l'étude du pic de SNÖEK dans l'acier B, que la diffusion du carbone n'est observable qu'à partir de 263 K. L'évolution de la structure interne sera donc relativement lente pendant le chargement.

b) Acier chargé à 230 K sans vieillissement à 300 K

Les conditions expérimentales qui ont permis de réaliser une telle expérience sont les suivantes : L'échantillon est écroui sur une machine de traction à la température de 230 K ; immédiatement après, il est chargé en hydrogène "in situ" et dans un eutectique HCl - H_2 O. Une heure et demi après l'éprouvette est rapidement introduite dans le dispositif de mesure du frottement intérieur; elle atteint au bout de quatre minutes la température de 223 K.

La courbe a de la figure 21 fait apparaître un pic obtenu dans de telles conditions après un écrouissage de 10%. La courbe c correspond à un autre échantillon écroui de 10% mais chargé à 300 K pendant un temps analogue. Nous remarquons que ces courbes mettent en évidence des pics très étendus avec un maximum à la temperature T_m = 165 K (courbe a).

La théorie de SCHÖECK [53] ainsi que celle de NOWICK et BERRY [65] expli -

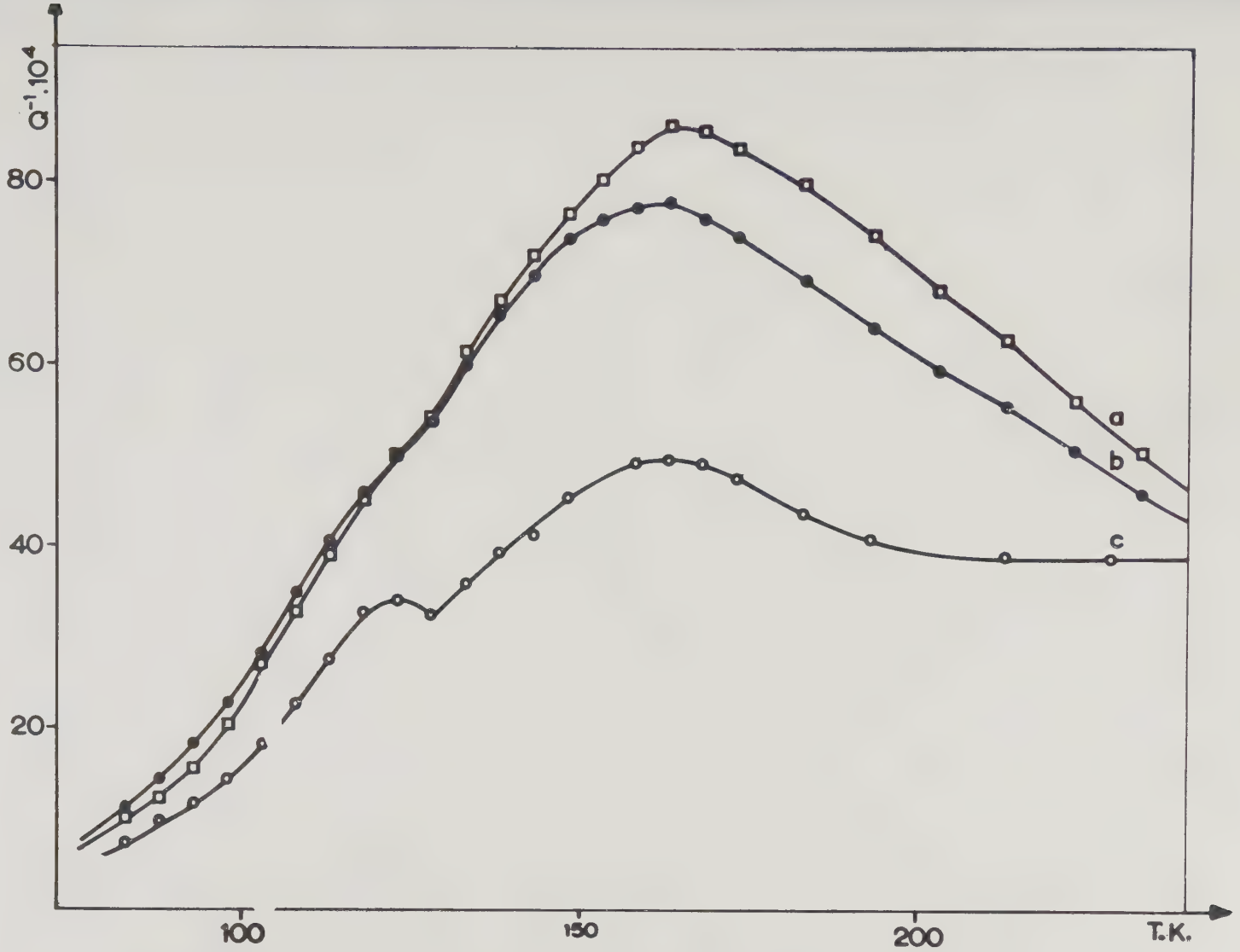


Figure 22

Acier B écroui de 10% (N = 130 Hz)

a) Chargé à 230 K;
b) après vieillissement de (a) à 77 K (264 heures);
c) chargé à 300 K.

équent la largeur du pic par l'existence d'une distribution $(l_o, \Delta l)$ étendue des longueurs des boucles libres des dislocations produites par l'écrouissage avant chargement; Le temps de relaxation au sommet du pic est de la forme :

$$\tau_m = K \cdot T_m \cdot x_d \cdot l_o^2 \cdot \exp\ (E_r / R\ T_m)$$

une décroissance de x_d implique une diminution de la valeur de T_m pour (l_o et Δl) données c. à d. une structure interne invariable.

Après une première montée à 240 K, l'échantillon (a) est maintenu 264 heures à 77 K. Après un tel vieillissement une seconde montée en température fait apparaître un pic (fig. 22, courbe b), dont l'intensité et la forme ne diffèrent que très légèrement du pic (a). Toutefois, comme dans le cas du fer pur, une légère évolution et une certaine diminution de l'intensité apparaissent vers les basses températures. L'ensemble de ces pics ne peut pas être décrit par une seule distribution du temps de relaxation, mais au moins par deux. D'ailleurs, on remarque sur les courbes a et b qu'un point d'inflexion existe dans leur partie gauche au voisinage de 123 K. Le dosage de l'hydrogène avant et en fin de ces expériences révèle que sa concentration au sein du métal n'a pratiquement pas varié.
Après un écrouissage de 10% on charge l'échantillon pendant une heure et demie à la température ambiante ; cela fait apparaître deux pics bien distincs (fig.22, courbe c). On attribuera plus loin ce dedoublement du pic à la précipitation du carbone sur les boucles des dislocations libres [69] [82].

La précipitation du carbone entraîne une longueur moyenne des boucles libres des dislocations l_c ($l_c < l_o$). Il en résulte que pour une même concentration x_d, si un pic apparaît après cette précipitation il doit se manifester à des températures T_m plus basses que la température T_m du pic initial.

c) Chargement à 300 K après maintien limité à 300 K.

Dans ce cas les conditions expérimentales ont été légèrement différentes des précédentes.
L'échantillon vieilli à 300 K pendant 30 minutes après un écrouissage de 3,15% a été chargé pendant une heure et demie à la température ambiante ; Dès à présent il faut noter que des chargements à 230 K ont donné des résultats analogues. On remarque sur la figure 23 (courbe a), lors d'une première montée en température deux pics bien distincts;

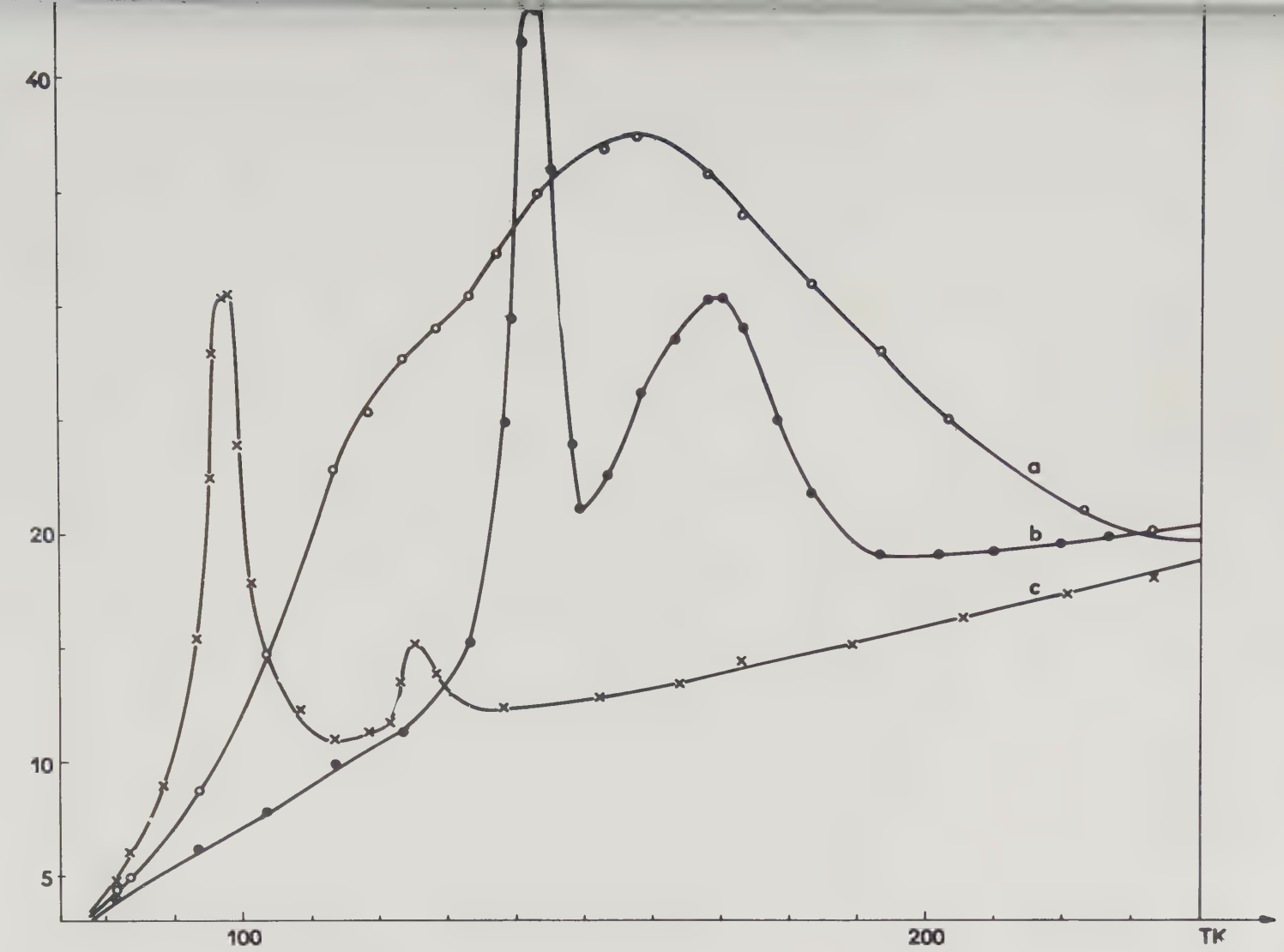


Figure 23
Acier B
Ecroui 2,2%
N = 222 Hz

a) Echantillon non vieilli à 300 K;
b) vieilli 30 minutes à 300 K;
c) après vieillissement de (a) pendant 110 heures à 77 K.

L'un, bien marqué et de faible étendue, satisfaisant pratiquement à la théorie de Debye, se situe à T_m = 145 K. Nous attribuons la forme de ce pic à une précipitation ordonnée des atomes de carbone sur les boucles libres avec ancrage de ces boucles déterminant une selection l_c de l_o. Il peut même être envisagé qu'une telle selection $l_c < l_o$ indique une précipitation préférentielle du carbone sur des dislocations d'un type donné [69].

L'autre reste centré sur 170 K, valeur correspondant à celle du pic de la courbe a, figure 23.

Les positions des pics sont en accord avec la théorie de SCHÖECK. En effet, si on suppose qu'une partie de l'ensemble des dislocations n'a pu être ancrée par le carbone, il en résulte qu'un certain nombre garde une distribution proche à la distribution initiale définie par β_o.
Les temps de relaxation correspondant aux maxima des deux pics, τ_{m^o} et τ_{mc}, dépendent respectivement de l_o^2 et l_c^2.

On peut considérer que si β_o et β_c représentant les paramètres de distribution Gaussienne relatifs aux deux pics ils sont directement liés aux deux familles de dislocations définies par l_o et l_c ; Expérimentalement on constate que l_c est très proche de zéro avec $T_{mc} < T_{m^o}$.

Un vieillissement ultérieur de l'échantillon (a) pendant 110 heures à 77 K entraîne (fig. 23, courbe b) un déplacement de deux pics vers les basses températures accompagné d'une nette diminution d'intensité. D'après GIBALA [55] l'évolution du pic d'écrouissage dans le fer vers les basses températures serait dû à une effusion de l'hydrogène qui entraîne une diminution de x_r et en conséquence de x_d. Dans le cas de l'acier B, après un vieillissement à 77 K sous une surpression d'hydrogène gazeux , il est difficile d'envisager une telle effusion et donc une diminution de x_d.
En effet, des dégazages effectués avant et en fin d'expériences prouvent qu' à ± 0,3 ppm près la quantité d'hydrogène n'a pas variée.

On ne peut donc envisager qu'une diminution de x_d, qui résulterait d' une migration des protons le long de la dislocation vers les points d' ancrage des boucles des dislocations libres et ne contibuant alors plus à la formation du pic d'écrouissage.

Les points d'ancrage sont constitués surtout par des atomes de carbone, des

précipités de toute sorte etc. Ces points d'ancrage peuvent être considérés comme immobiles à 77 K par rapport à l'hydrogène, particule relativement mobile même à très basses températures. Conformement à la théorie de SCHÖECK, les constatations précédentes présupposent, qu'un vieillissement à 77 K ne provoque pas une modification de la structure interne de l'acier, c.à d de l_c ou de l_o . Bien que la migration des protons paraisse être l'explication la plus probable du phénomène de l'évolution des pics après vieillissement à 77 K, nous proposerons dans la suite une seconde hypothèse faisant intervenir les vides internes.

A l'aide d'un autre échantillon écroui à 2,2%, mais chargé à 230 K et pratiquement sans aucun vieillissement nous obtenons la courbe (a) de la figure 23. Nous remarquons la présence d'une bosse précédant le maximum du pic, dû au fait que malgré le chargement à très basse température une certaine précipitation de carbone a pu avoir lieu.

Enfin notons que, le spectre d'un frottement intérieur d'un échantillon écroui de 2,15%, non chargé en hydrogène ne présente aucun pic [69] .

1) Chargement à 300 K après maintien prolongé à 300 K

Des expériences préalables nous ont montré que pour un écrouissage moyen de l'ordre de 5%, la précipitation du carbone est terminée après un maintien (18 h, 300 K). La courbe a de la figure 24 fait apparaître pour un chargement (2h,300K) après un maintien (20 h, 300 K), afin que la précipitation soit complète, deux pics dont le moins étendu (ΔT = 6K, à mi-hauteur) se situe à 128 K. Il est équivalent au pic de 145 K décrit dans l'expérience précédente la valeur différente de sa température T_m étant en relation avec l'écrouissage et le vieillissement de l'échantillon pendant son montage sur l'appareillage et avec la quantité d'hydrogène qu'il contient, 4,5 cm^3 /100 g.

L'évolution vers les basses températures du pic obtenu paraît être très rapide dans ce cas par rapport aux résultats du paragraphe précédent. En effet , après vieillissement de quelques heures à la température de 77 K, on doit opérer à une fréquence suffisamment haute afin d'observer le pic entièrement entre 77 K et 100 K. (fig. 24, courbe b).Un vieillissement pendant quelques heures à la température ambiante fait disparaître presque complètement le pic.

Remarques : En relation avec les théories exposées précédemment (chap.III), les résultats obtenus appèlent quelques remarques.

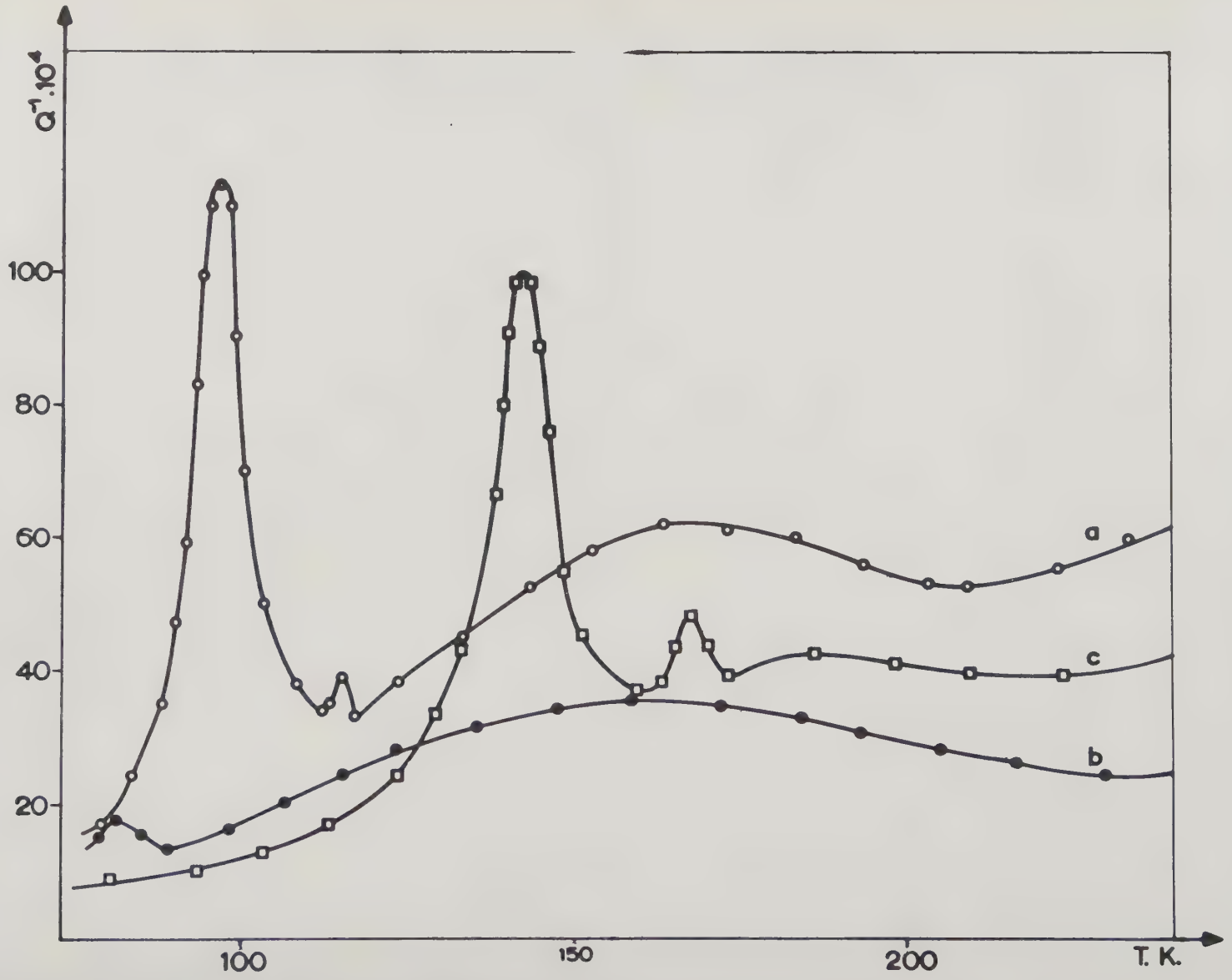


Figure 35

[illegible] à T = [illegible] contient 4,5 cm^3/100g d'hydrogène

Nous avons supposé, que l'évolution du pic d'écrouissage vers les basses mpératures après vieillissement à 77 K résulte d'une migration de l' hydrogène long des dislocations vers leurs points d'ancrage immobiles à basses tempéra - res, constitués surtout par des atomes de carbone. Ces hypothèses sont en bon cord avec nos résultats expérimentaux, car, lorsque le nombre des dislocations crées par le carbone augmente, le pic d'écrouissage évolue de plus en plus ra- dement vers les basses températures. La migration de l'hydrogène le long des ucles libres paraît alors possible même à 77 K.

Il est intéressant de constater que dans le fer pur cette évolution est très nte, tandis que dans les aciers ou un fer contenant du carbone (au dessus de ppm) l'évolution et la disparition du pic est très rapide, sans que pour au- nt la concentration totale en hydrogène soit modifiée. Pour expliquer ce phé- mène une autre hypothèse pourrait être avancée. Les défauts importants comme s vides internes, les amas de lacunes, amas des dislocations, amorces des mic- fissures peuvent piéger l'hydrogène plus aisement que le font les dislocations. en résulterait, que pendant un vieillissement l'hydrogène du réseau pourrait récipiter sur ces défauts, et conduire ainsi à une diminution de x_r. La diminu- on de x_r entraînerait une décroissance de x_d conformement à l'équilibre exis- nt entre ces deux populations.

Une telle hypothèse semble toutefois peu probable, car les défauts envisagés i-dessus sont les premiers à être saturés au début d'un chargement en hydrogène, constituant donc plus lors d'un vieillissement ultérieur des pièges impor- ants. En outre, à 77 K l'équilibre existant entre x_r et x_d paraît très dépla- é et pratiquement gelé. Il est en effet difficile d'envisager à cette tempéra - ure un départ de l'hydrogène d'une dislocation vers le réseau parfait.

X - 3.3 Le vieillissement à 77 K

La migration parallèle des protons le long des dislocations a été prouvée xpérimentalement dans le cas d'un fer relativement pur. On a en effet montré récédemment (cf III-4), que lorsqu'une dislocation est soumise à une sollicita- ion cyclique ses points d'ancrage mobiles se réarrangent dans son propre corps ous l'action d'une force parallèle à la dislocation ligne.

D'après OREN et BAUER [54] , si la température est suffisamment haute, et si ucune interaction n'existe entre les points d'ancrage mobiles, leur réarrange-

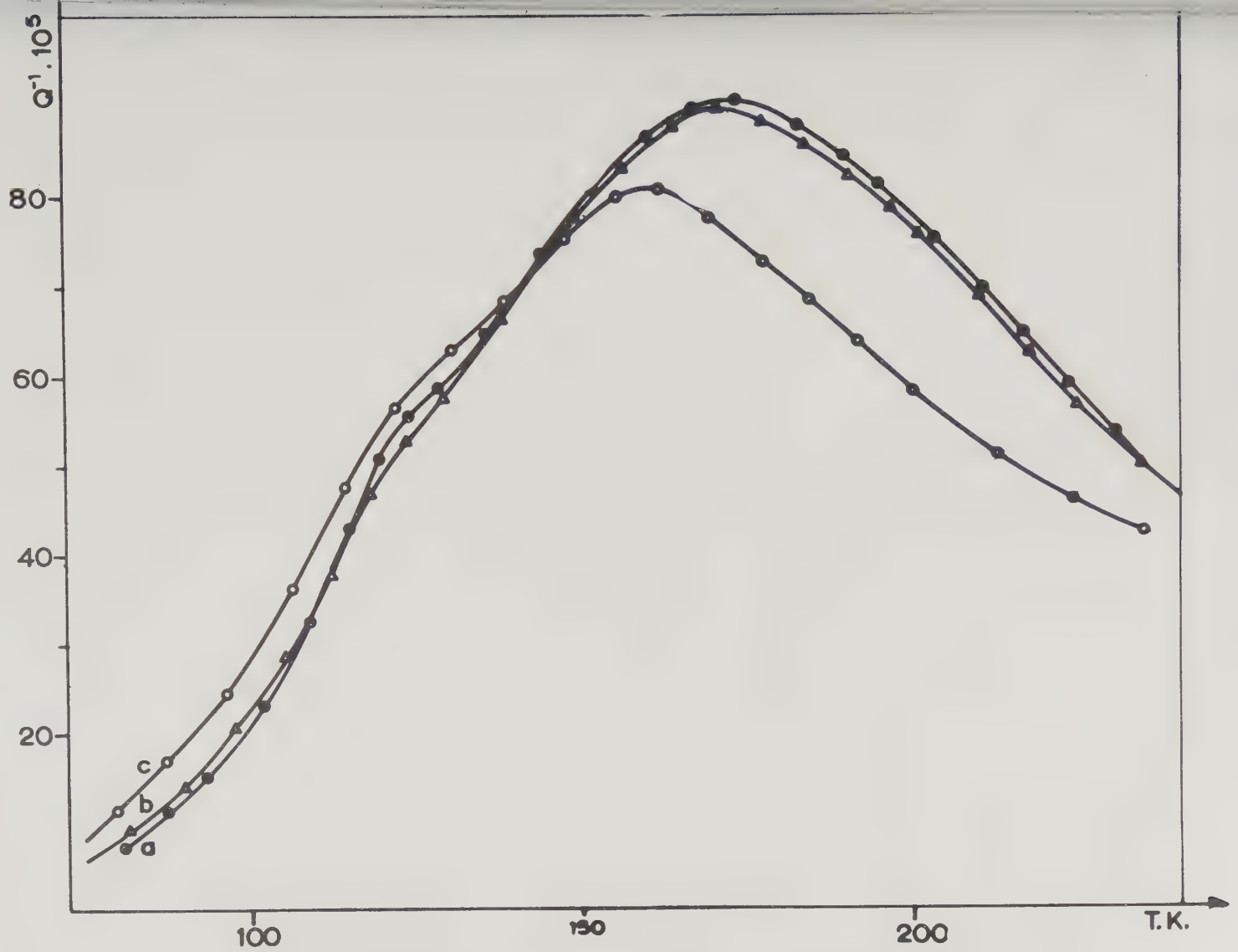


Figure 25 Acier B écroui de 12%. a) Chargé (5 cm^3/100g);
b) après vieillissement de (a) pendant 24 heures à 77 K, au repos;
c) apres vieillissement de (b) pendant 24 heures à 77 K, sous vibration (110Hz).

est bien réversible ; hypothèse qui n'exige, aucune interaction entre les
nts d'ancrage mobiles et immobiles.

Supposons maintenant une interaction attractive entre les points d' ancrage
obiles (surtout de carbone) et les points d'ancrage mobiles (c.à.d. l' hydro-
e); il est alors possible dans ce cas d'envisager un réarrangement,en absence
ne contrainte externe l'agitation thérmique couplée à une interaction carbone-
rogène suffit pour déplacer les protons vers les points d'ancrage immobiles.
ailleurs, en présence d'une sollicitation cyclique externe le phénomène en-
agé devrait avoir tendance à s'accélerer.
s le but de vérifier ces considérations, nous avons procédé à des vieillisse-
ts à 77 K en présence d'une contrainte externe cyclique faible ($\varepsilon_m = 10^{-6}$) .
figure 25, courbe (a) montre, que le pic d'interaction hydrogène-dislocations
n échantillon écroui de 12%, chargé n'évolue pratiquement pas après un vieil-
sement de 24 heures à 77 K "in situ" et au repos. Au contraire, après un vie-
issement effectué en faisant vibrer l'échantillon à sa fréquence de résonance
dant 24 heures, une nette évolution du pic initial vers les basses températu-
apparait avec diminution de l'intensité du pic (fig. 25, courbe c).

- 3.4. Influence de l'écrouissage avant chargement en hydrogène

Nous avons procédé à une étude systématique de l'influence de l'écrouissage
nt chargement sur l'allure des pics, ainsi que sur leur température T_m. Pour
l'ensemble de nos résultats soit cohérent, nous avons laissé vieillir tous
échantillons 20 heures à la température ambiante, après écrouissage et avant
rgement en hydrogène. Après chargement seuls les échantillons contenant des
ntités analogues d'hydrogène ont été retenus (3 à 5 $cm^3/100$ g) et comparés.

Nous avons porté sur la figure 26 la température T_m du pic principal, c.à d.
pic représentant l'intensité la plus importante en fonction de l'écrouissage.
apparaît que la température T_m du maximum du pic croît en fonction de l' aug-
tation de l'écrouissage. A l'opposé GIBALA [55] avait constaté, dans le cas
fer pur, une évolution contraire. Cependant nos résultats ne sont pas en con-
diction avec ceux obtenus par cet auteur, puisqu'au fur et à mesure que l'éc-
issage augmente, la densité des dislocations augmente ; dans le cas d'un fer
une augmentation de la densité des dislocations implique une diminution de
, et, en conséquence, pour une même concentration en hydrogène une températu-

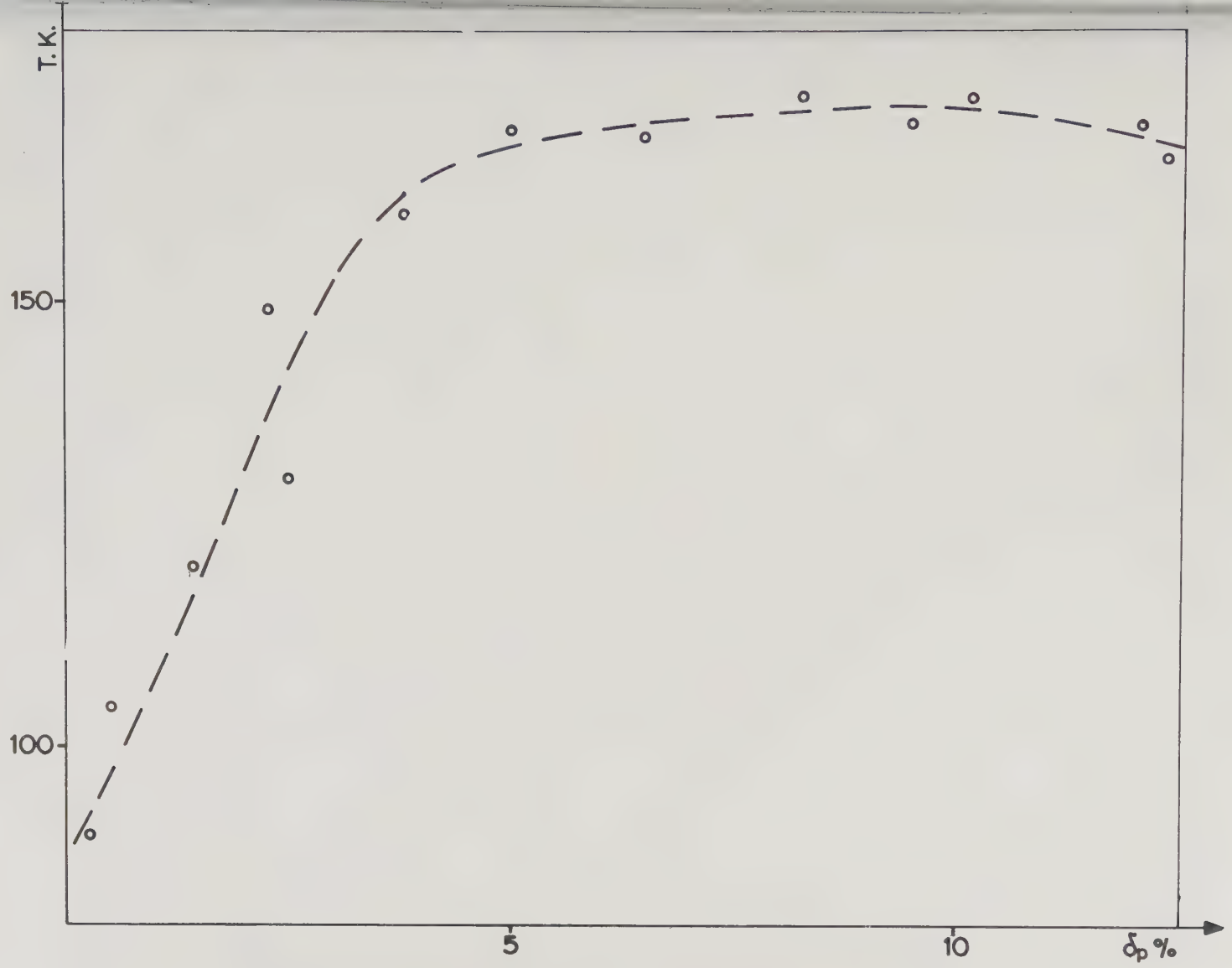


Figure 26 Variation de la température T_m de l'acier B en fonction de l'écrouissage avant chargement.

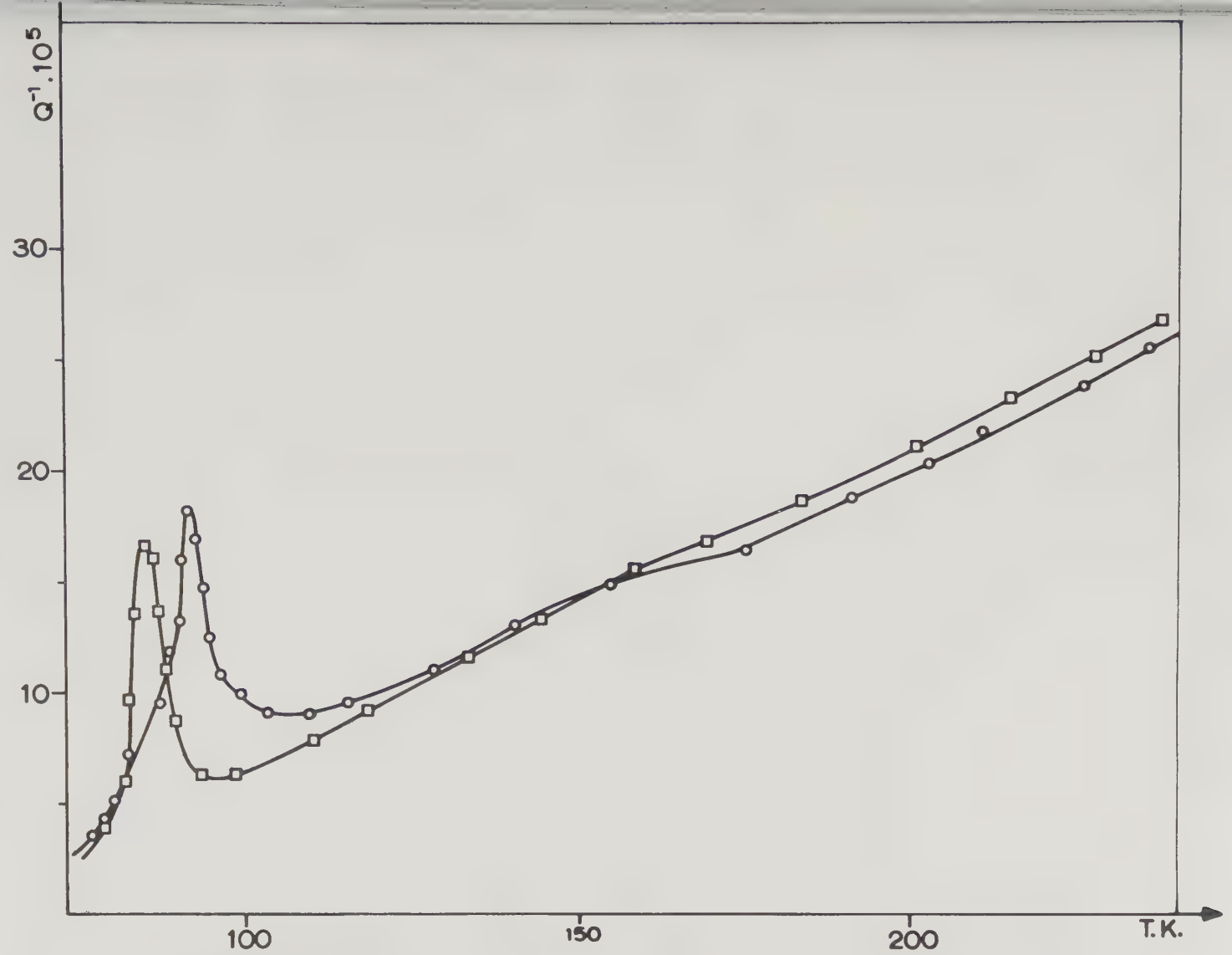


Figure 27

Acier B a) Tranctionné jusqu'à sa limite inférieure, avant chargement;
N = 110 Hz b) après traction de (a) jusqu'à sa limite élastique à 77 K.

re T_m plus basse.

Par contre, l'acier se comporte différemment, car l'existence d'une précipitation d'atomes de carbone sur les boucles des dislocations libres formées par l'écrouissage modifie complètement les données précédentes.
Nos observations font ressortir une augmentation de l_o, donc de la température T_m du pic. A partir d'un écrouissage supérieur à 7%, la courbe de la figure 26 met en évidence un palier, tandis que pour des écrouissages supérieurs à 10% les pics d'interaction hydrogène-dislocations se présentent comme étant très larges et très proches d'un pic unique. Dans cet ordre d'idées AZOU et BASTIEN [62] avaient montré que l'apparition d'une modification de l'état interne, due à l'hydrogène, dans un acier ne debute que pour des écrouissages de l'ordre de 8% à 10%.
ODING et LIBEROV [63] pensent que la formation de microfissures dans un acier ordinaire intervient à partir d'un écrouissage de 8%.

Nos résultats sont probablement liés à la fragilisation d'un acier par l'hydrogène. Les résultats obtenus par PLUSQUELLEC [33] révèlent, qu'il est nécessaire de déformer un acier doux à l'ambiante à un taux supérieur à celui de 8% pour que l'hydrogène ait un effet fragilisant. En effet, jusqu'à une telle deformation seuls les plans [110] seraient actifs tandis que pour des déformations supérieures trois plans de glissement peuvent intervenir [110] [112] [123].

L'acier B recuit, chargé en hydrogène, ne présente pas de pic apparant d'interaction entre l'hydrogène et les dislocations (cf IX-4). Ce même matériau soumis à une faible traction (jusqu'à sa limite d'élasticité inférieure), après chargement en hydrogène fait apparaître, cette fois, un pic situé à des températures relativement basses ($T_m < 100$ K), figure 27.

IX - 3.5 Influence d'une précipitation du carbone après écrouissage

Nous avons analysé précédemment (cf. IX-3.2) l'influence de l'épinglage progressif des dislocations par le carbone sur la forme et la position du pic d'écrouissage dû à l'hydrogène. Afin de former des nuages de COTTRELL et de précipiter partiellement le carbone sur les dislocations après écrouissage,nous avons réalisé des récuits entre 80° et 400°C.

La figure 28 représente les spectres de frottement intérieur obtenus par un échantillon écroui de 12%, récuit pendant 48 heures à 90°C et chargé en hydrogè-

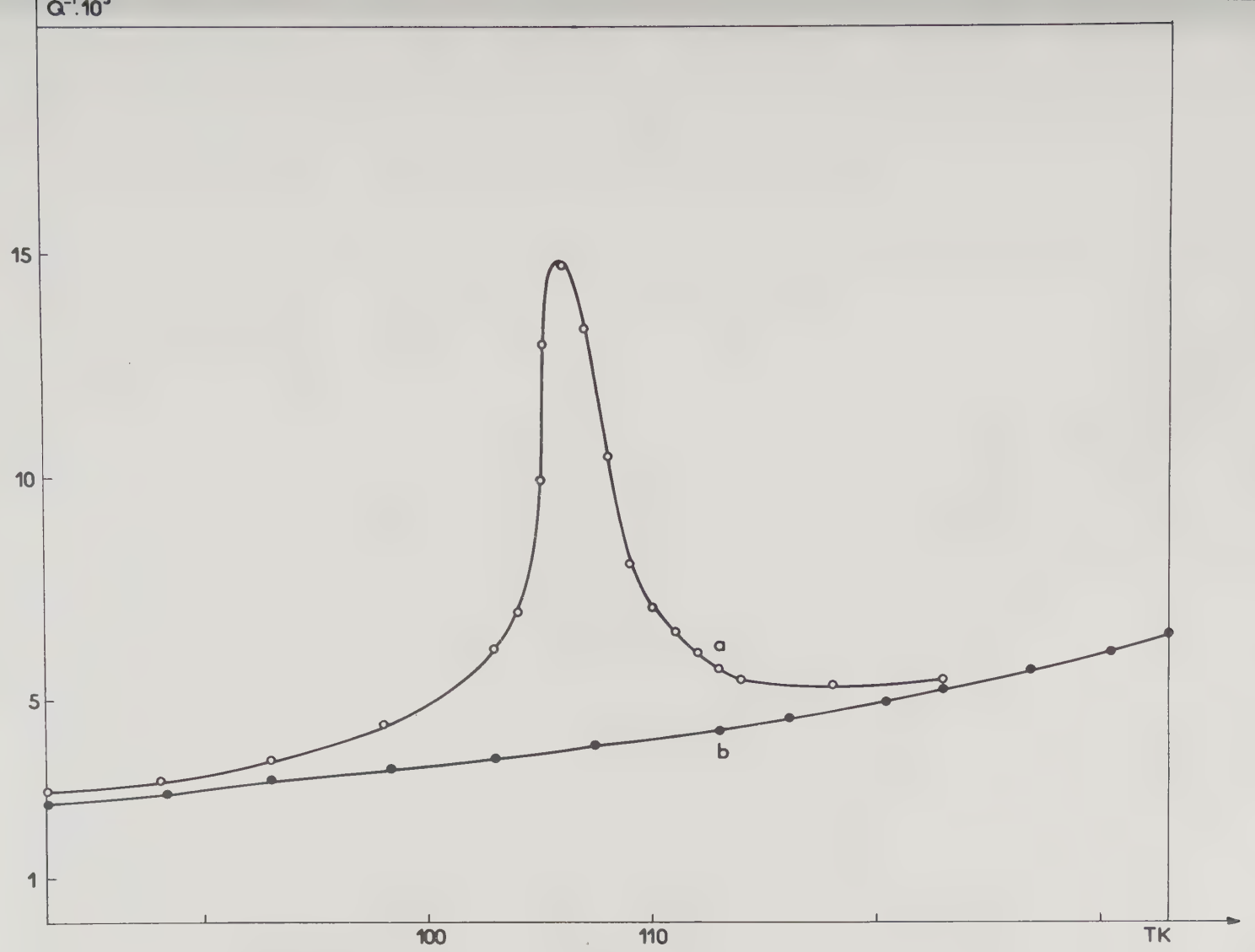


Figure 28

Acier B — a) Ecroui de 12%, maintenu 24 heures à 363 K, chargé;

N = 300 Hz — b) après arrêt à 120 K, et une seconde montée en température.

ne. Nous remarquons, qu'après une première montée en température (fig. 28,courbe a) un pic de très faible intensité (12.10^{-5}), très ètroit à mi-hauteur apparaît. Ce pic représenté en 1/T et comparé avec le pic théorique de DEBYE semble être plus étroit que ce dernier; cela pour une énergie d'activation ΔH=8.000 cal/mole (correspondant à une interaction hydrogène-dislocations dans le fer pur).Sa température T_m = 100 K est relativement basse, fait qui confirme un faible l_o.

Si on admet ΔH = 16.000 cal/mole, donc le double de la valeur précédente,le pic qu'on obtient peut être décrit par un seul temps de relaxation. Ce fait confirme l'existence d'une interaction possible entre l'hydrogène et le carbone,car l'hydrogène n'interagit plus seulement avec les dislocations, mais aussi avec les atomes de carbone, qui les environnent.
En outre, la faible intensité du pic, malgré une importante quantité d'hydrogène, (6 cm^3/100 g) prouve que la présence des nuages de COTTRELL inhibe l'interaction hydrogène-dislocations; par ailleurs la valeur importante de l'énergie d'activation mise en jeu confirme un type d'interaction complexe.

D'après HERMANT [64], l'amplitude du pic d'écrouissage dû à l'hydrogène est fortement réduite dès que des petites quantitès de carbone (10 ppm) sont introduites dans le fer-α; ces impuretés ancrent fortement les dislocations les empêchant ainsi de se mouvoir librement.

Pour notre part. nous avons constaté une disparition rapide du pic (fig. 28 courbe a). Un arrêt pendant la première montée à la température T = 123 K,suivie d'une seconde montée immediatement après, fait apparaître un spectre sans aucun maximum.

Egalement des échantillons écrouis d'une même quantité 12% , soumis à un chauffage pendant 48 heures à des températures supérieures à 200°C, n'ont jamais fait apparaître de pics dûs à l'hydrogène et pourtant leur concentration en gaz depassait toujours les 4 cm^3/100 g.

D'une façon générale, le fait de précipiter le carbone partiellement ou intégralement sur les dislocations permet d'introduire des quantités d' hydrogène supérieures à celles introduites habituellement. Pourtant des pics n' apparaissent que dans le cas d'une faible précipitation, ce qui confirme notre hypothèse suivant laquelle la présence du carbone permet un réarrangement rapide de l' hydrogène sur les dislocations.

IX - 3.6 Influence de l'écrouissage après chargement

a) Influence sur l'amplitude du pic

Un échantillon d'acier B vieilli après écrouissage à la température ambiante présente un grand nombre des dislocations ancrées par le carbone.
Si on soumet le même échantillon à un écrouissage supplémentaire, il en résulte un désancrage des dislocations de leurs nuages d'impuretés et une augmentation de leur nombre. Conformement à la théorie de SCHÖECK, en présence de l'hydrogène on doit s'attendre à un pic d'écrouissage, dont l'intensité sera plus importante et dont le sommet (T_m) évoluera vers les plus hautes températures.

Les considérations ci-dessus ont été justifiées expérimentalement. Un échantillon écroui de 10%, vieilli 18 heures à la température ambiante, chargé en hydrogène présente un pic principal, dont la température T_m est de 158 K, et dont l'intensité maximale Q_m^{-1} de 36.10^{-5} (fig. 29, courbe a).
Après une première montée en température cet échantillon est de nouveau écroui de 4%; nous arrivons, alors, à un écrouissage total de 14%. La figure 29 (courbe b) fait apparaître un pic principal, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- 1) température T_m de 170 K, soit donc 12 K supérieure à celle du pic précédent ;
- 2) intensité maximale représentée par $Q_m^{-1} = 76.10^{-5}$ pratiquement la double de celle obtenue précédement.

Après une première montée jusqu' à la température de 233 K, un vieillissement pendant 168 heures de cet échantillon à 77 K revèle une évolution du pic principal vers les basses températures (T_m = 163 K), accompagée d'une légère diminution de son amplitude.

b) Influence d'un vieillissement à 250 K

Dans le cas d'un echantillon écroui de 38%, chargé en hydrogène, lors d' un vieillissement à 250 K, l'intensité du pic de SNÖEK diminue constamment. Après une durée d'environ 8 heures son intensité se stabilise [55]. Bien qu'il soit difficile de donner une interpretation à ce phenomène, nous pensons qu'il provient du fait que la précipitation de l'hydrogène sur les dislocations et sur les autres défauts de structure n'est pas instantanée, mais qu'elle exige un certain temps pour qu'un équilibre soit établi entre les différentes populations d'hydrogène.
Examinons un échantillon d'acier B écroui de 8%, vieilli 18 heures à 300 K, puis

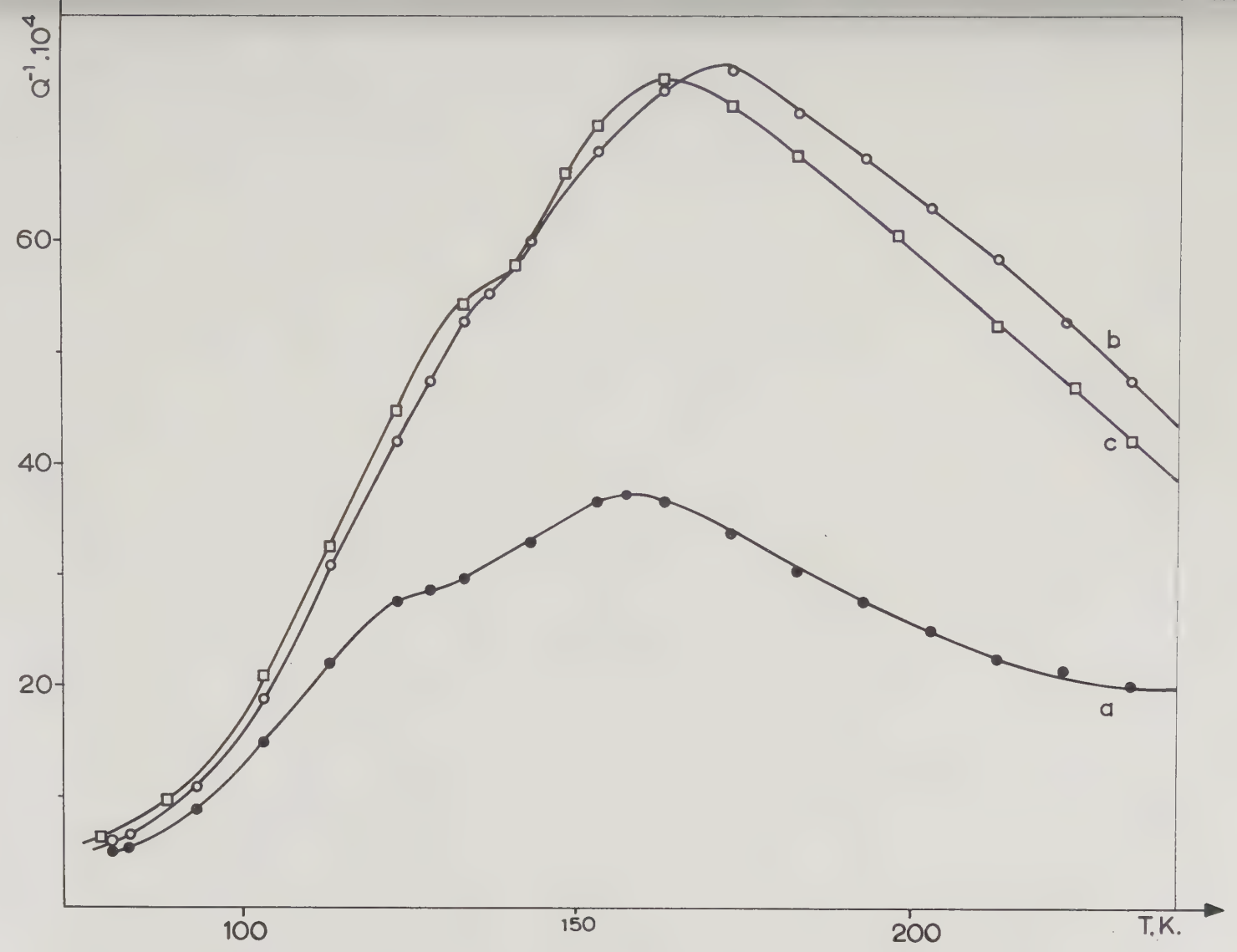


Figure 29

Acier B

a) Ecroui de 10%, chargé en hydrogène;
b) après écrouissage de (a) de 4%;
c) après vieillissement de (b) à 77 K, pendant 168 heures.

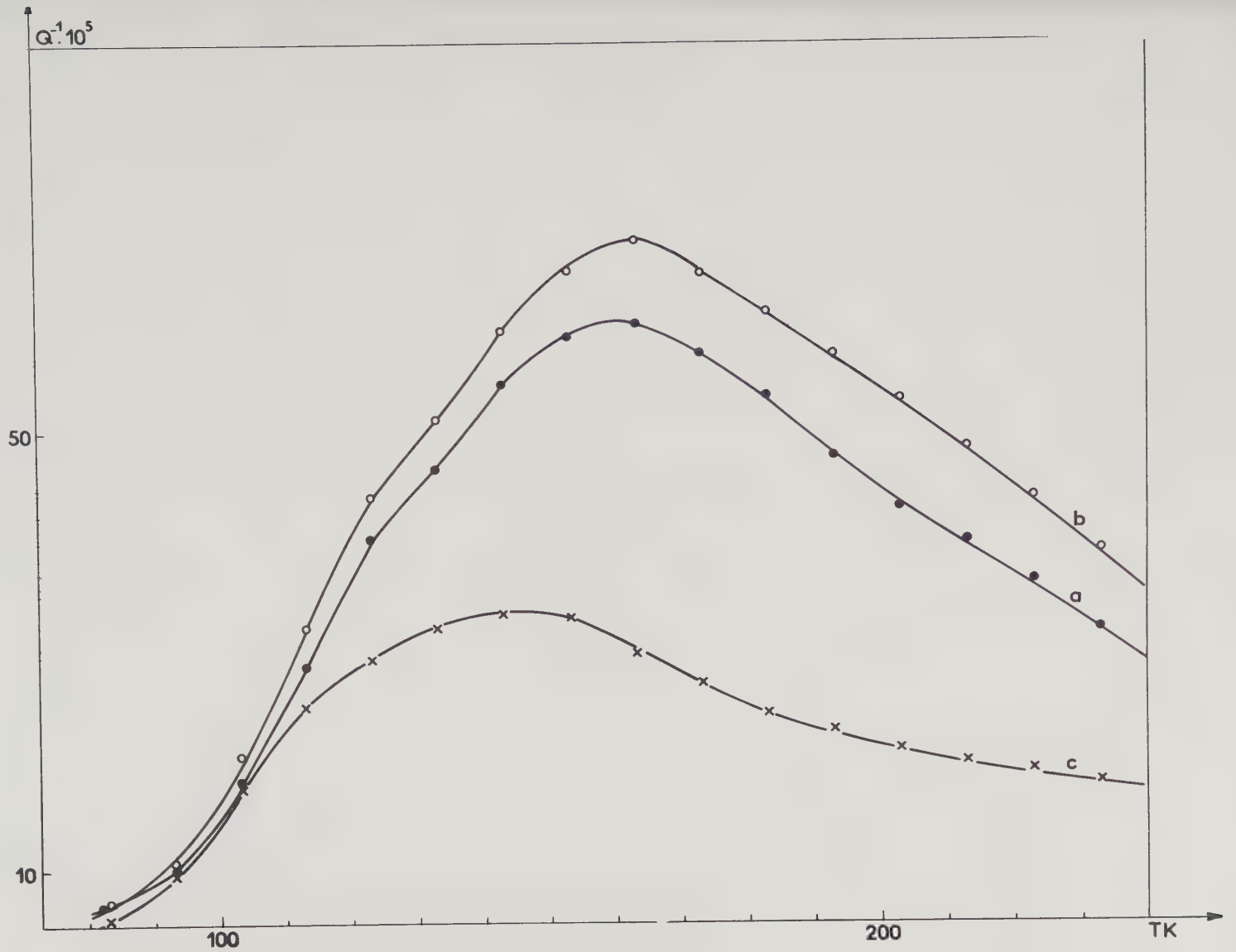


Figure 30
Acier B

a) Chargé 24 heures à 300 K, écroui 8% avant chargement + 4% après (6,5 $cm^3/100g$);
b) échantillon (a) vieilli 18 heures à 250 K;
c) échantillon (b) vieilli 18 heures à 300 K.

chargé (6cm^3/100 g)et écroui de nouveau de 4%. Son spectre de frottement inté - rieur immédiatement après le dernier écrouissage fait apparaître un pic dont la température T_m est de 159 K, et l'intensité maximale Q_m^{-1} est de 68.10^{-5} (fig. 30 courbe a). On soummet ensuite l'enchantillon à un vieillissement de 24 heures à 250 K; on obtient alors, pour la première fois dans l'acier B, un pic dont l'intensité est supérieure de celle obtenue dès la première montée. (fig. 30 , courbe b). Sa température T_m est de 163 K, c.à d. 4 K supérieure à celle du pic (a).Des phénomènes peuvent s'expliquer en admettant que le vieillisement à 250 K retarde la précipitation du carbone sur les dislocations libres [82] , mais, au contraire, favorise l'epinglage rapide et progressif des dislocations par l'hydrogène.

On effectue ensuite un troisième vieillissement sur cet échantillon de 18 heures à l'ambiante. On observe, alors, une diminution rapide de l'amplitude du pic, qui évolue rapidement vers les basses températures (fig. 30, courbe c). Ce comportement est conforme aux explications précédentes, car à la température ambiante la précipitation du carbone est suffisamment rapide pour entraîner une baisse de l_o et une diminution de x_d, provoquée par le réarrangement rapide de l'hydrogène le long des boucles des dislocations libres.
La température T_m de ce dernier pic (courbe c) est de 142 K, ce qui implique un déplacement vers les basses températures de 22 K. L'intensité du pic ressort très diminuée, $Q_m^{-1} = 30.10^{-5}$.

Dans leur ensemble, les pics obtenus par écrouissage après chargement apparaissent larges et présentent des intensités de relaxation relativement importantes.

IX - 3.7 Influence de la concentration en hydrogène dans l'acier

Le temps de relaxation correspondant à une interaction hydrogène-disloca - tions dépend linéairement de x_d, la fraction atomique de l' hydrogène sur les boucles des dislocations libres (cf VII). Il en résulte, que si x_d augmente, T_m doit également augmenter. Afin de vérifier la validité de cette hypothèse et donc l'influence de la concentration en hydrogène sur l'aspect et la position du pic d'écrouissage dans l'acier, nous avons procédé à des chargements successifs , de durées variables, sur une même éprouvette.

Le spectre de frottement intérieur d'un échantillon d'acier écroui 4,5%, contenant 0,7 cm^3/ 00 g d'hydrogène fait ressortir un pic bien marqué, se situ-

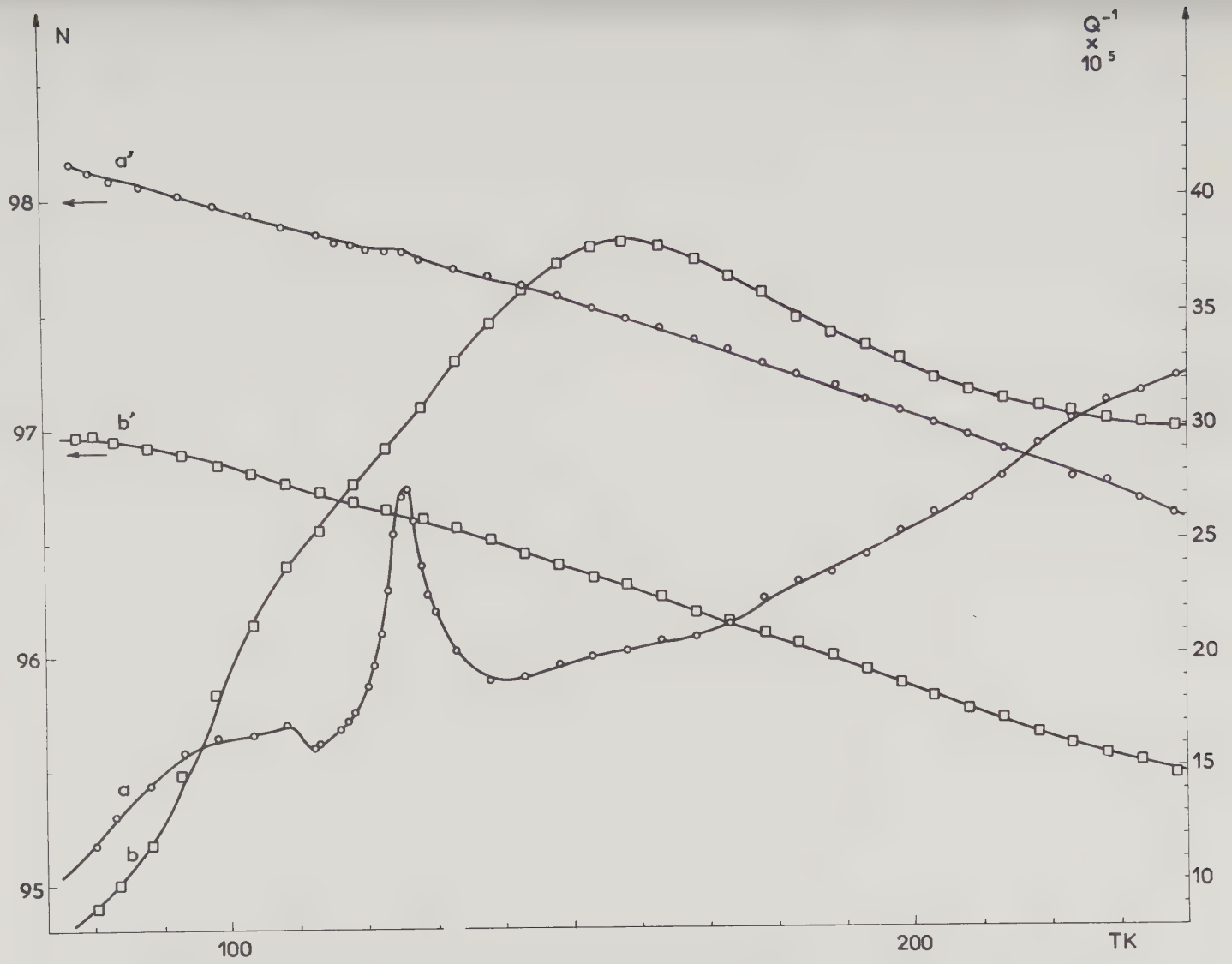


Figure 31

Acier B — a) Echantillon contenant 0,7 cm^3/100g d'hydrogène;

Ecroui 4,5% — b) Echantillon contenant 9 cm^3/100g d'hydrogène.

ant à une température T_m de 125 K (fig. 31 courbe a). La courbe a de la même figure représente l'évolution de la fréquence de résonance de l'éprouvette en fonction de la température. Après chargement en hydrogène pendant 24 heures du même échantillon en présence de CS_2, la concentration globale en hydrogène atteint 9 $cm^3/100$ g. Son spectre de frottement intérieur est alors représenté par la courbe (b), figure 31.

Aux deux courbes ci-dessus, nous avons ensuite retranché le fond continu d'amortissement correspondant à un échantillon non chargé en hydrogène. Nous obtenons, alors, pour la même éprouvette mais contenant deux quantités d'hydrogène différentes, deux pics dont l'aspect est indiqué sur la figure 32. Ainsi, le pic principal de l'échantillon contenant une quantité importante d'hydrogène est très étendu, situé à une température T_m de 151 K; son intensité ($Q_m^{-1} = 18.10^{-5}$) est superieure à celle de l'échantillon contenant seulement 0,7 $cm^3/100$ g. d'hydrogène ($Q_m^{-1} = 10.10^{-5}$). L'intensité maximale des pics ainsi obtenus n'est pas directement proportionnelle aux quantités d'hydrogène introduites. Nos résultats révèlent un effet de saturation et un déplacement du sommet du pic vers les hautes températures, ΔT_m de 25 K.

Ces essais nous conduisent à admettre, que des quantités importantes d'hydrogène pourraient introduire des défauts à l'intérieur du matériau, et de ce fait augmenter la distribution des dislocations existentes. Ceci est confirmé par les courbes de fréquence a' et b' de la figure 31 ; la fréquence de l'échantillon (a) contenant des faibles quantités d'hydrogène est inférieure à celle de l'échantillon (b).

Dans le cas où les quantités d'hydrogène introduites dans l'acier sont inférieures à 1 ppm, les pics obtenus montrent que seule la distribution la plus probable de $x_d \cdot l_o^2$ intervient, c.à d. qu'il est possible d'envisager que des protons se placent d'abord sur les dislocations d'un type donné (p. ex. celles présentant un l_o faible). Au fur et à mesure que la concentration des protons augmente au sein de l'éprouvette, les positions vacantes dans l'ensemble des dislocations présentes se remplissent ; on se trouvent alors devant une distribution de $x_d \cdot l_o^2$ de plus en plus large.

Le pic (a) de la figure 32 est porté en fonction de 1/T sur la figure 33, lequel à son tour peut être décrit par un seul temps de relaxation correspondant

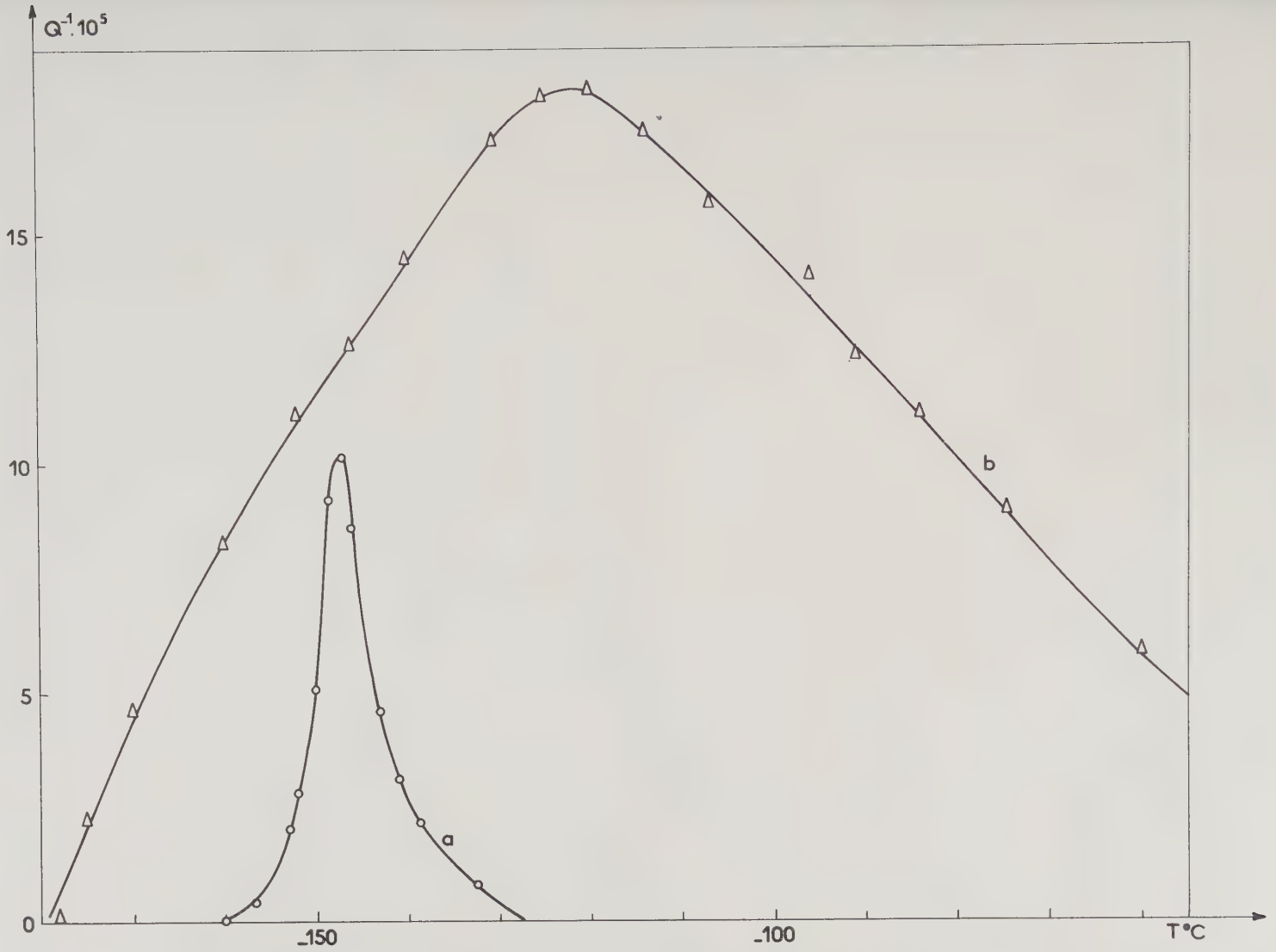


Figure 32 Influence de la concentration en hydrogène sur la forme du pic d'écrouissage (Acier B).

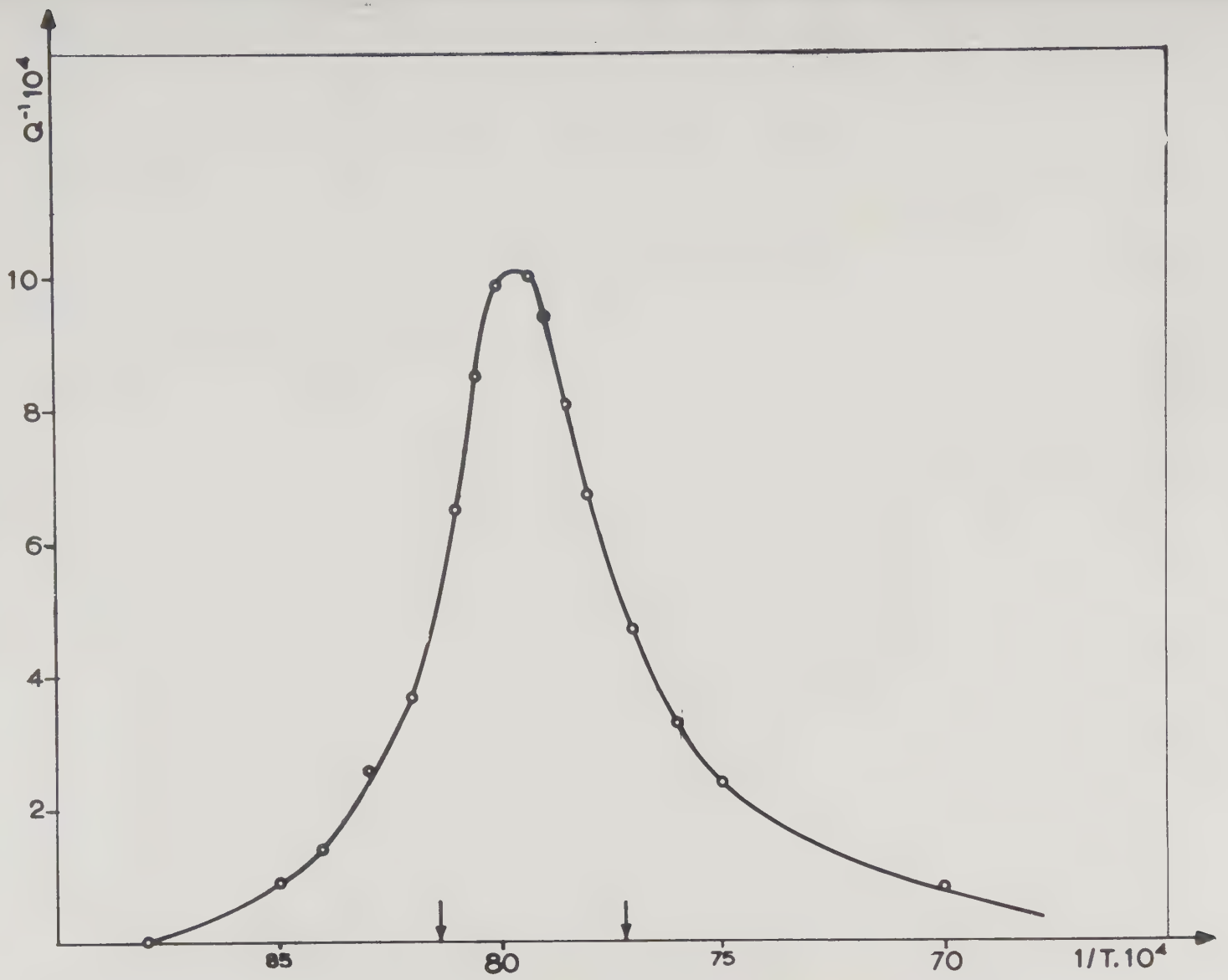


Figure 32a Pic d'écrouissage dû à l'hydrogène dans l'acier B, écroui de 4,5%, contenant 0,7 cm^3/100g.

une énergie ΔH du processus d'interaction de l'ordre de 11.400 ± 1.800 cal/mo-
e. Cette valeur, calculée à partir des abcisses à mi-hauteur du pic et à l'aide
e la formule (4), semble être plus importante que l'énergie d'activation dans le
'er, qui est de l'ordre de 8.000 cal/mole. Cela proviendrait du fait que d' une
art une évaluation précise du fond continu d'amortissement est difficile et que
l'autre part le processus d'interaction hydrogène-dislocations dans l'acier n'est
peut être pas dû à une simple relaxation conforme du modèle théorique.

De nombreuses expériences de chargement en hydrogène ont bien montré qu'un phénomène de saturation existe à partir d'une certaine concentration en hydrogène, fonction de l'écrouissage effectué.

IX - 3.8 Phénomènes apparaissant après disparition du pic

a) Ecrouissage à basse tempèrature

Tout au long de notre exposé, nous avons fait remarquer que le pic d'écrouissage dû à l'hydrogène dans un acier ordinaire disparaît très rapidement après un court vieillissement à la température ambiante. En outre, nous avons mis en évidence que cette disparition n'est pas due à une effusion de l'hydrogène, mais à un réarrangement de ce dernier au sein du métal. Seuls les défauts mobiles (en particulier les dislocations) semblent interagir avec l'hydrogène et non pas les défauts importants (vides internes, microfissures etc.) et donc peu mobiles.

Considérons une éprouvette dont le pic d'écrouissage à préalablement disparu, après un court vieillissement. Un nouvel écrouissage à la température ambiante conduit à sa réapparition (IX-3.6). Toutefois, cette observation est valable uniquement dans le cas où les quantités d'hydrogène contenues dans l' éprouvette excédent 4,5 $cm^3/100$ g. L'origine de cette réapparition se trouve de toute évidence dans les nouvelles dislocations créées par l'écrouissage, et dans l'hydrogène localisé dans le réseau parfait. Afin de pouvoir observer l'évolution fine et la localisation de l'hydrogène après vieillissement à 300 K, nous avons opéré sur des érpouvettes dont la concentration totale était comprise entre 1 et 2 ppm. Ceci implique que la concentration de l'hydrogène dans le réseau parfait est de l'ordre de 0,1 ppm [55], permettant, ainsi, de réduire son influence sur les dislocations fraichement formées.

Notre méthode consiste à charger des échantillons prealablement écrouis avec une quantité d'hydrogène inférieure à 2 ppm, à observer leur pic d'écrouissage, et à

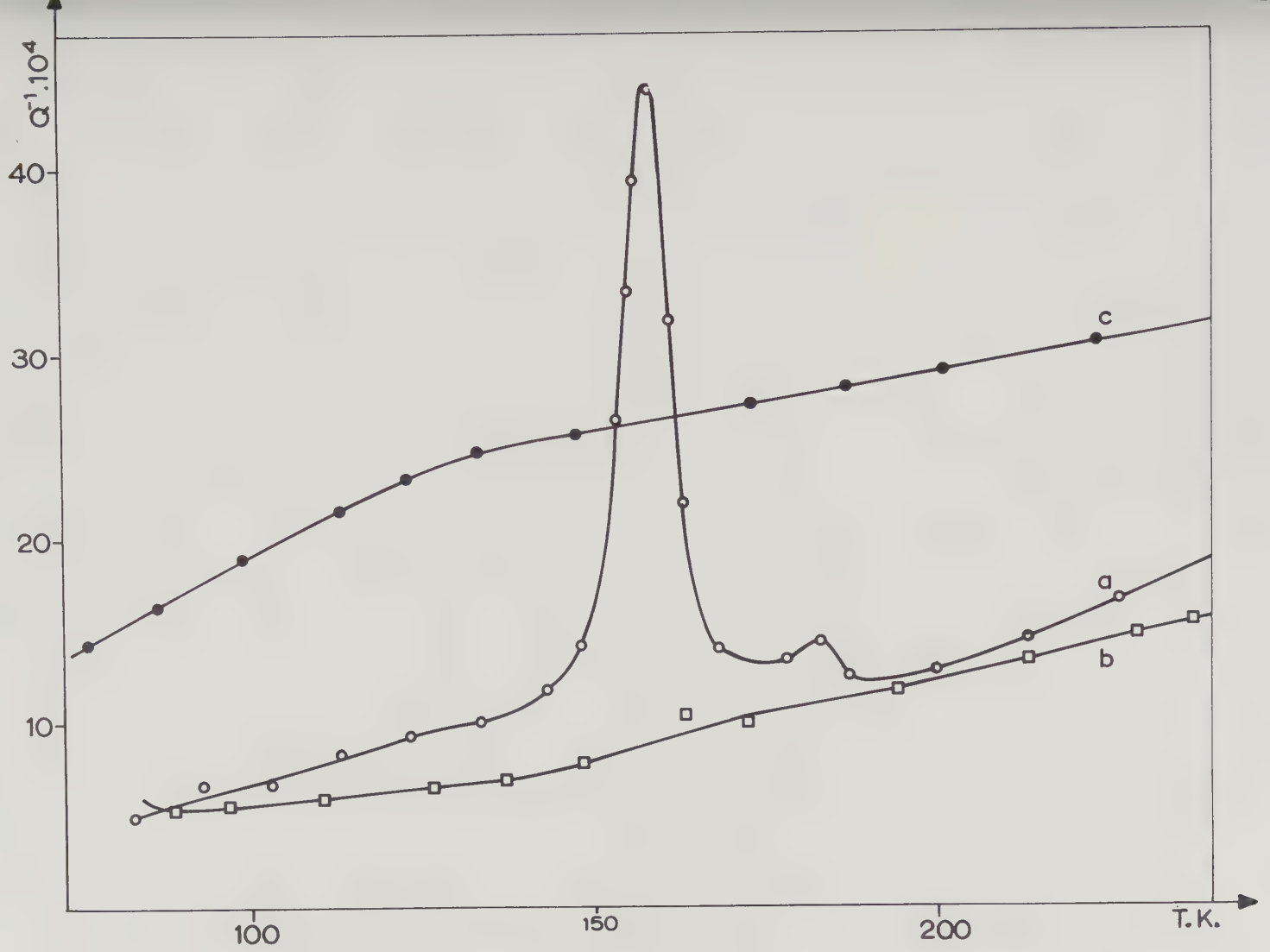


Figure 33

Acier B

N=223 Hz

a) Echantillon écroui de 6%, contenant 1,4 cm^3/100g;
b) après vieillissement de (a) pendant 48 heures à 300 K;
c) après écrouissage de (b) de 2% à 300 K.

les laisser vieillir à 300 K, afin que leur pic disparaisse complètement. Ce n'est qu'après toutes ces operations que nous procédons de nouveau à un écrouissage de quelques pourcents pour observer son influence.

La figure 33 (courbe a) montre un pic d'écrouissage obtenu par un échantillon écroui de 6%, contenant 1,4 $cm^3/100$ g. de l'hydrogène. Après vieillissement pendant 48 heures à l'ambiante, une seconde montée en température nous permet de vérifier que le pic a complètement disparu (fig. 33 courbe b). Un nouvel écrouissage du même échantillon de 2% a comme but de voir si ce pic va réapparaître. Or son spectre de frottement intérieur entre 77 K et 293 K ne présente aucun pic (fig. 33 courbe c); son bruit de fond reste important en raison de la présence d'un certain nombre de dislocations fraiches formées pendant l'écrouissage.

La figure 34 est relative à un échantillon écroui de 8%, contenant 1,2 $cm^3/100$ g. d'hydrogène. Après chargement, suivi d'un vieillissement pendant 72 heures à 300 K, son spectre de frottement intérieur croît continuellement entre 120 et 190 K. Nous procédons, alors, à un écrouissage supplémentaire par traction de 0,3% à 77 K. Un pic apparaît clairement à la température de 155 K ; il présente les mêmes caractéristiques que les autres pics d'écrouissage, mais il ne possède pas une intensité de relaxation importante (10.10^{-5}). A titre de verification, l'échantillon précédent est vieilli pendant 48 heures et écroui de 4,7% à 300 K. Soumis immédiatement après à l'essai, son nouveau spectre ne présente plus de pic dû à l'hydrogène (fig. 34,courbe c).
Dans l'ensemble, pour de faibles quantités d'hydrogène, le pic après sa disparition réapparaît seulement pour des écrouissages effectués à des températures $T < T_m$. Au contraire, lorsque l'échantillon est déformé à des températures $T > T_m$ l'aspect de la courbe reste monotone.

Il est difficile d'interprêter l'ensemble de ces phénomènes.Néanmoins, dans le cas d'un écrouissage à froid (77 K), l'hydrogène est peu diffusible et ne suit donc pas les dislocations dans leur mouvement. Il fera, alors, réapparaître le pic après avoir précipité de nouveau sur les boucles des dislocations libres.
Par ailleurs, dans le cas d'un écrouissage à la température ambiante (300 K)même important, on n'arrive pas à une réapparition du pic, parce que à cette température l'agitation thérmique est importante. Ainsi, dès qu'un gros défaut se forme (amas des dislocations, amorces de microfissure) les protons se fixent sur eux, se réarrangent rapidement, et ne contribuent donc plus à une interaction mécani-

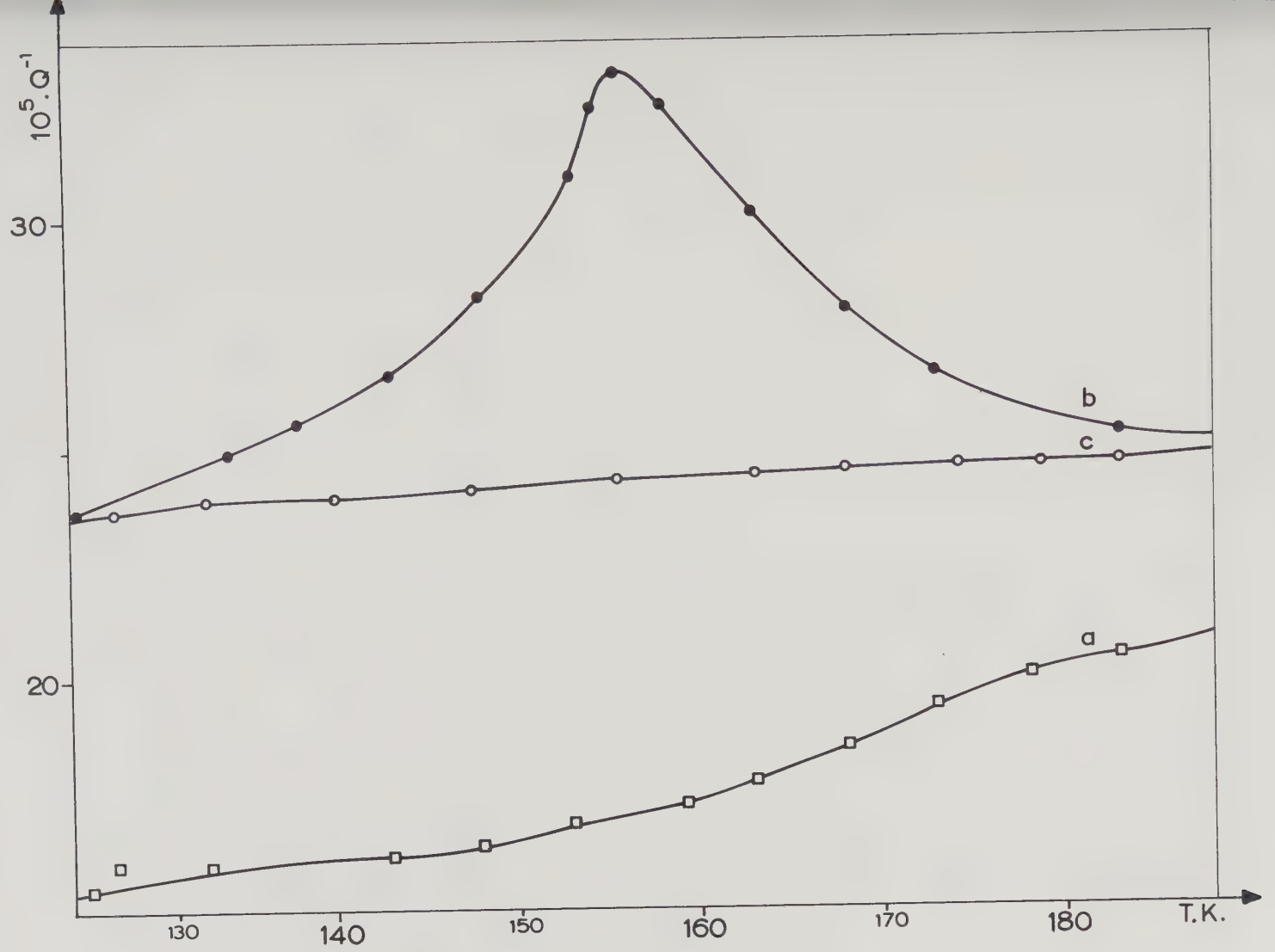


Figure 34
Acier B

a) Ecroui de 8%, contenant 1,2 $cm^3/100g$, vieilli 72 heures à 300 K;
b) après écrouissage de (a) de 0,3% à 77 K;
c) après vieillissement de (b) 48 heures à 300 K, et écrouissage de 4,7%.

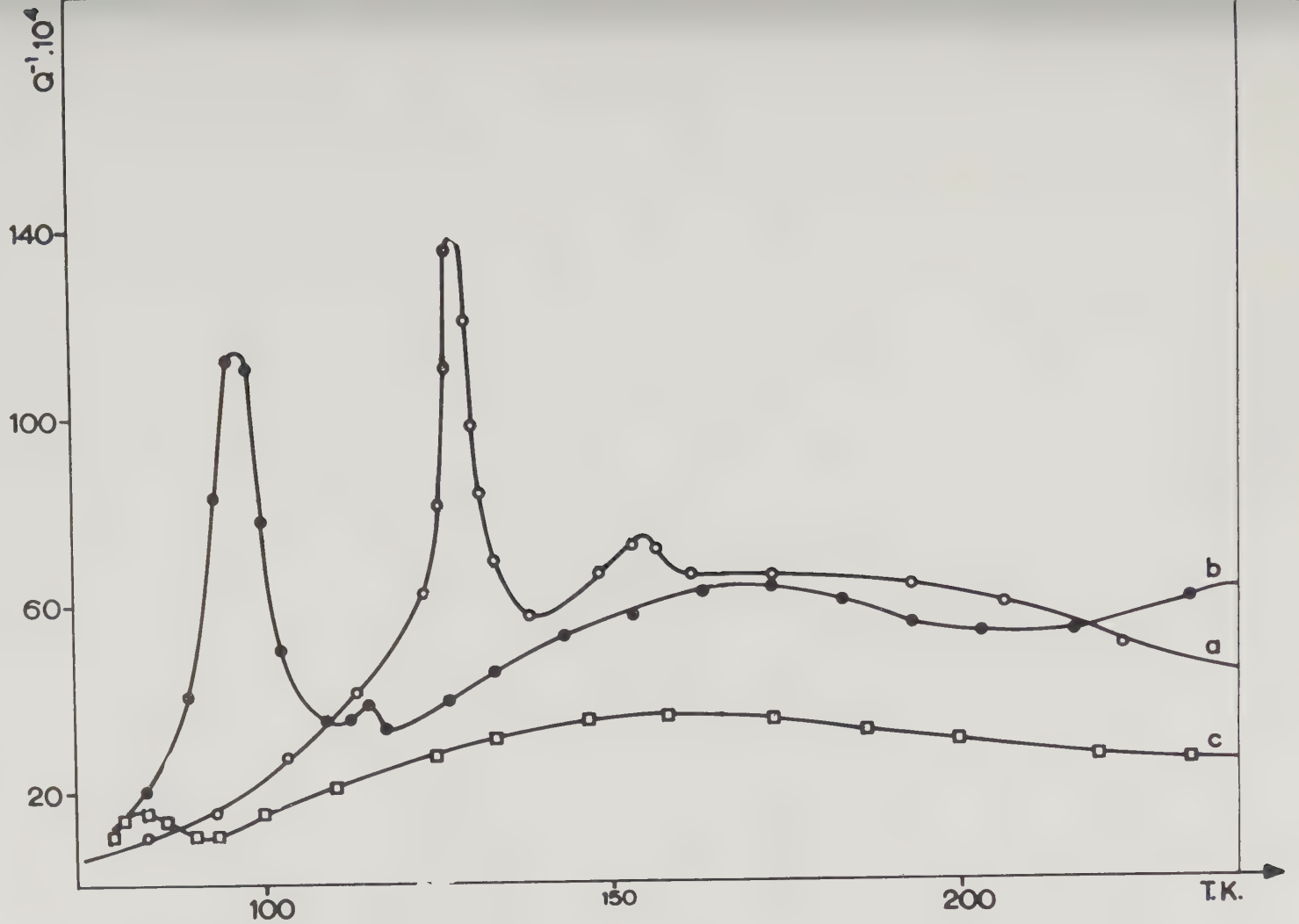


Figure 24
Acier B écroui de 6,4%
a) Vieilli 20 heures à 300 K (N=222 Hz);
b) après vieillissement de (a) pendant 30 heures à 77 K (N=934 Hz);
c) après vieillissement de (b) pendant 24 heures à 300 K (N=934 Hz).

que entre l'hydrogène et les dislocations.

b) Réintroduction de l'hydrogène

Dans le but d'observer l'effet d'une réintroduction d'hydrogène dans l'acier, nous avons procédé à des chargements sur des échantillons, dont le pic d'écrouissage avait auparavant complètement disparu.
La courbe (a) de la figure 35 représente un pic d' écrouissage obtenu par un échantillon écroui de 6,35%, contenant 4,5 $cm^3/100$ g. d'hydrogène , vieilli 30 heures à 77 K ;sa température T_m est de 97 K.
Après un vieillissement ultérieur de 24 heures à l'ambiante, le pic précédent n' apparaît plus (fig. 35.courbe b), bien que la concentration en hydrogène n'a pratiquement pas variée (4,2 $cm^3/100$ g). On effectue de suite un nouveau chargement, pour atteindre la concentration totale de 7 $cm^3/100$ g; son spectre de frottement intérieur fait réapparaître un pic, situé à des températures plus hautes T_m=142K. Il en résulte un déplacement de 45 K par rapport au pic initial, et une diminution du fond continu d'amortissement.

Ces résultats sont compatibles avec les hypothèses formulées précédemment. En effet, la disparition du pic d'écrouissage a été attribuée à la migration de l'hydrogène vers des points énergetiquement plus favorables mais moins mobiles. La réapparition du pic est due à la nouvelle présence de l' hydrogène sur les boucles libres des dislocations lors d'un second chargement électrolytique . Les formes des pics obtenus sont identiques ce qui confirme une distribution de boucles libres invariable et une introduction d'hydrogène réversible.
Notons que ces expériences font suite à celles de la figure 24 (cf IX-3.2) , et que la température T_m = 142 K est approximativement la même que celle obtenue après un premier chargement.

IX - 3.9 L'hydrogène dans l'acier trempé

Deux cas distincts sont à considérer :

a) L'éprouvette récemment trempée est immédiatement après chargée en hydrogène ;
b) L'éprouvette vieillie à 300 K après trempe est ensuite chargée en hydrogène .

Des échantillons d'acier ont été trempés dans l'huile, sous vide de 1193 K à 300 K. Leur examen au microscope optique révèle une structure bainitique (planche n° I). Afin de connaître quelle sorte d'interaction présentent les dis-

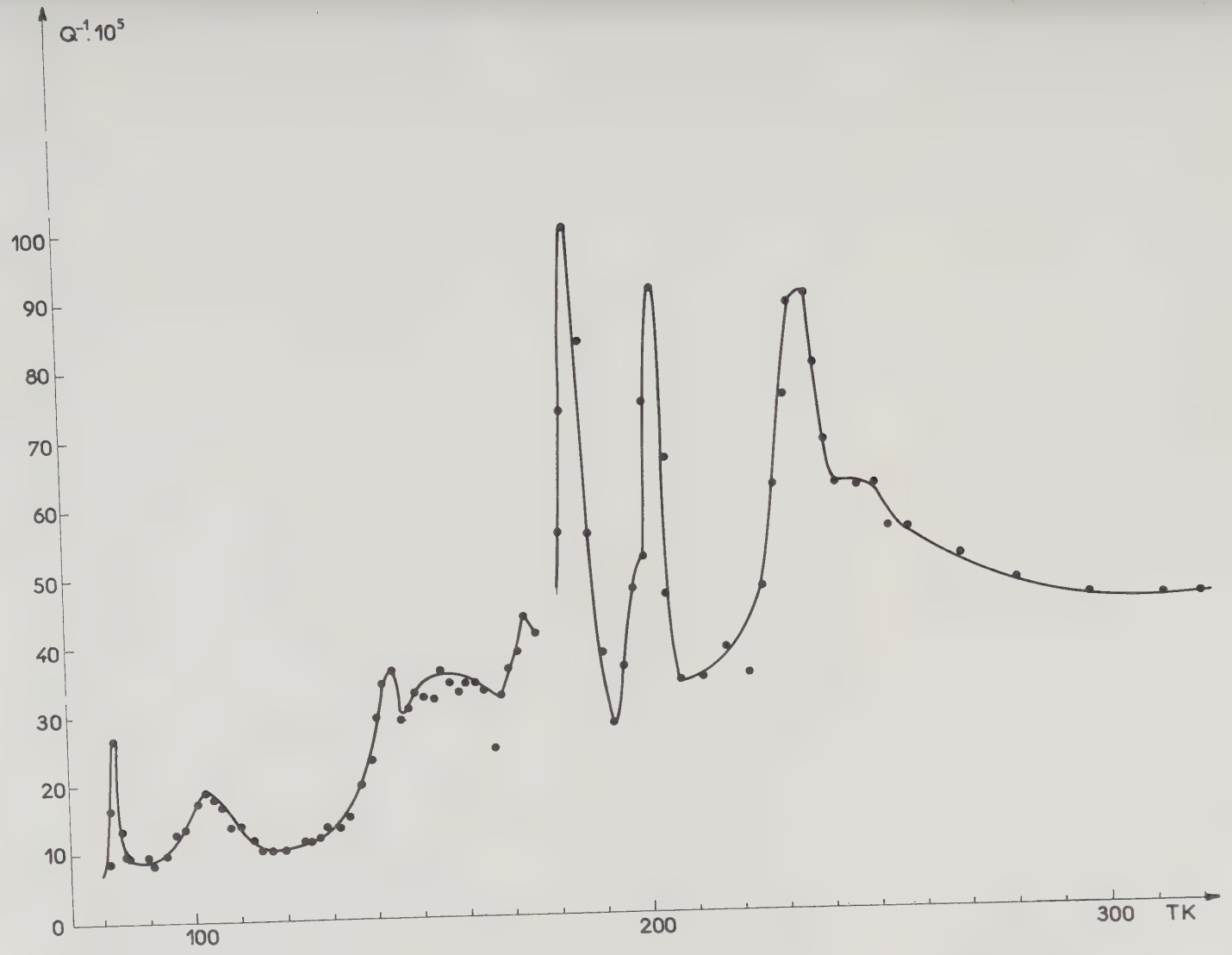


Figure 36 Spectre de frottement intérieur obtenu par une structure bainitique récemment trempé, chargé en hydrogène (Acier B).

locations d'une telle structure avec l'hydrogène, nous avons procédé à son étude systématique ; les principaux résultats sont donnés ci-dessous.

Après trempe de l'acier B, d'importantes contraintes résiduelles doivent exister au sein du métal. Nous avons constaté, après trempe et à la température ambiante, une évolution de sa structure interne - analogue à celle obtenue après écrouissage [69] - se traduisant par une diminution du frottement intérieur et une augmentation du module d'élasticité pendant une durée d'environ 20 heures. Dans le but d'éviter une relaxation rapide des contraintes résiduelles, nous avons procédé à des chargements immédiatement après trempe à la température de 230 K . La durée de chargement était de 2 heures environ, et la quantité d'hydrogène introduite de l'ordre de 2 $cm^3/100$ g.

Le spectre de frottement intérieur d'un echantillon traité dans de telles conditions est porté sur la figure 36. Son allure, extrêmement complexe, présente un certain nombre de pics d'une intensité importante, très instables dans leur ensemble. Ces observations révèlent que la structure bainitique, récemment trempée comporte plusieurs familles de dislocations mobiles (non réarrangées), lesquelles interagissent avec l'hydrogène. Il est important de noter, que des interactions apparaissent à des températures relativement hautes ($T_m > 200$ K), fait qui indique une existence possible de domaines de structure γ instables.

Contrairement à ces résultats, la structure bainitique vieillie après trempe pendant 36 heures à 300 K, chargée en hydrogène conduit à des observations analogues à celles obtenues par l'acier B écroui, vieilli après écrouissage. Néamoins, dans le cas de l'acier trempé, nous avons rencontré certaines difficultés; en particulier, l'introduction de quantités d'hydrogène supérieures à 2 $cm^3/100g$ n'a pas été possible, même après des chargements relativement longs. En effet, l'échantillon correspondant à la figure 37 (courbe b) contient 1,5 $cm^3/100$ g d'hydrogène et fait apparaître un seul pic ($T_m = 136$ K), pour une fréquence de résonance N = 120 Hz. Notons que ce pic disparaît après un vieillissement de 24 heures à 300 K, et que son spectre de frottement intérieur (fig. 37, courbe c) devient voisin de celui d'un échantillon non chargé en hydrogène (fig. 37, courbe a) à la différence près que son fond continu d'amortissement est légèrement inférieur.

La courbe (b) de la figure 37 a été portée sur la figure 38 en fonction de

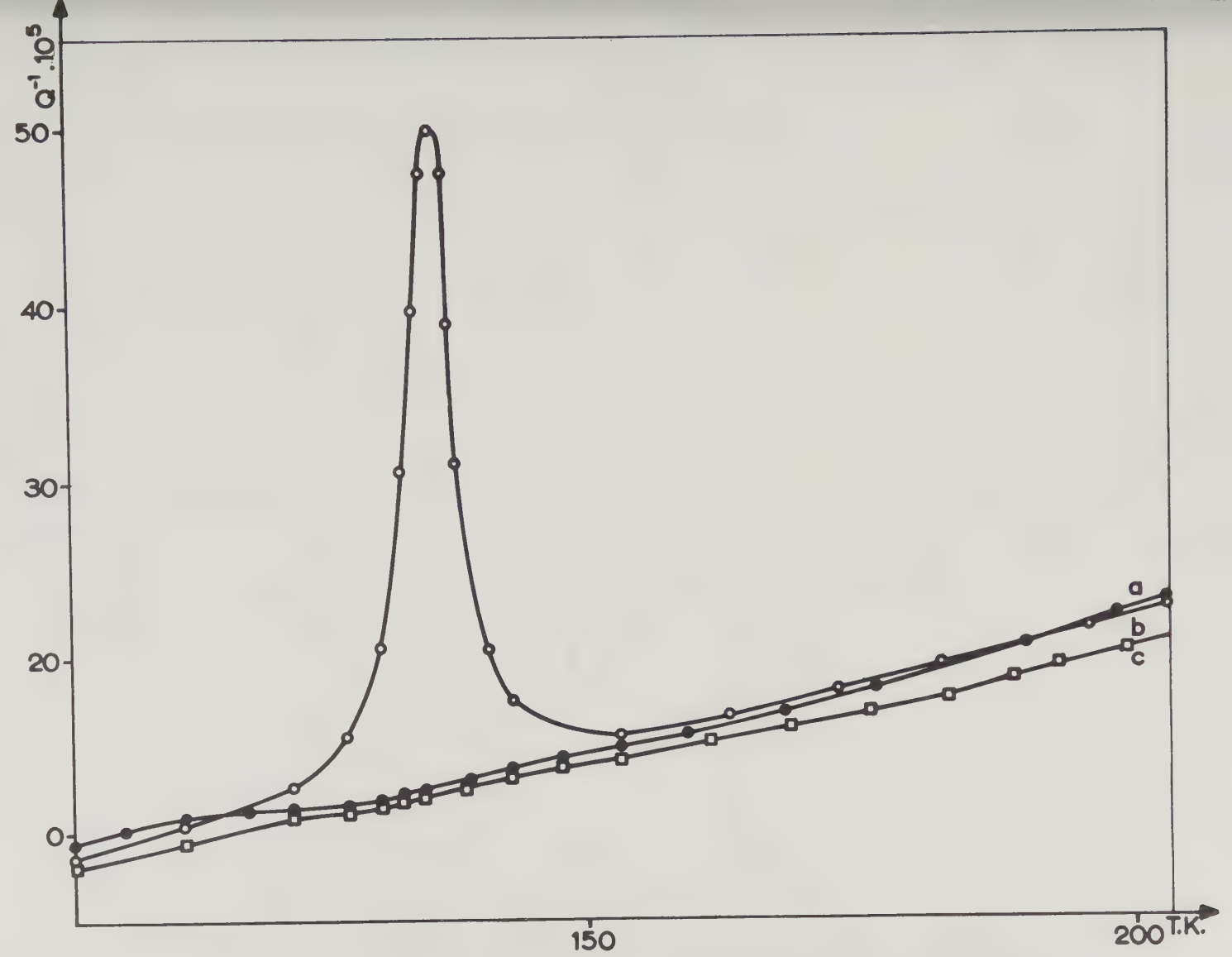


Figure 37 Pic d'interaction hydrogène-dislocations dans une structure bainitique vieillie après trempe pendant 36 heures à 300 K:
Acier B a) non chargé; b) chargé (1,5cm³/100g);
c) après vieillissement de (b) 24 heures à 300 K.

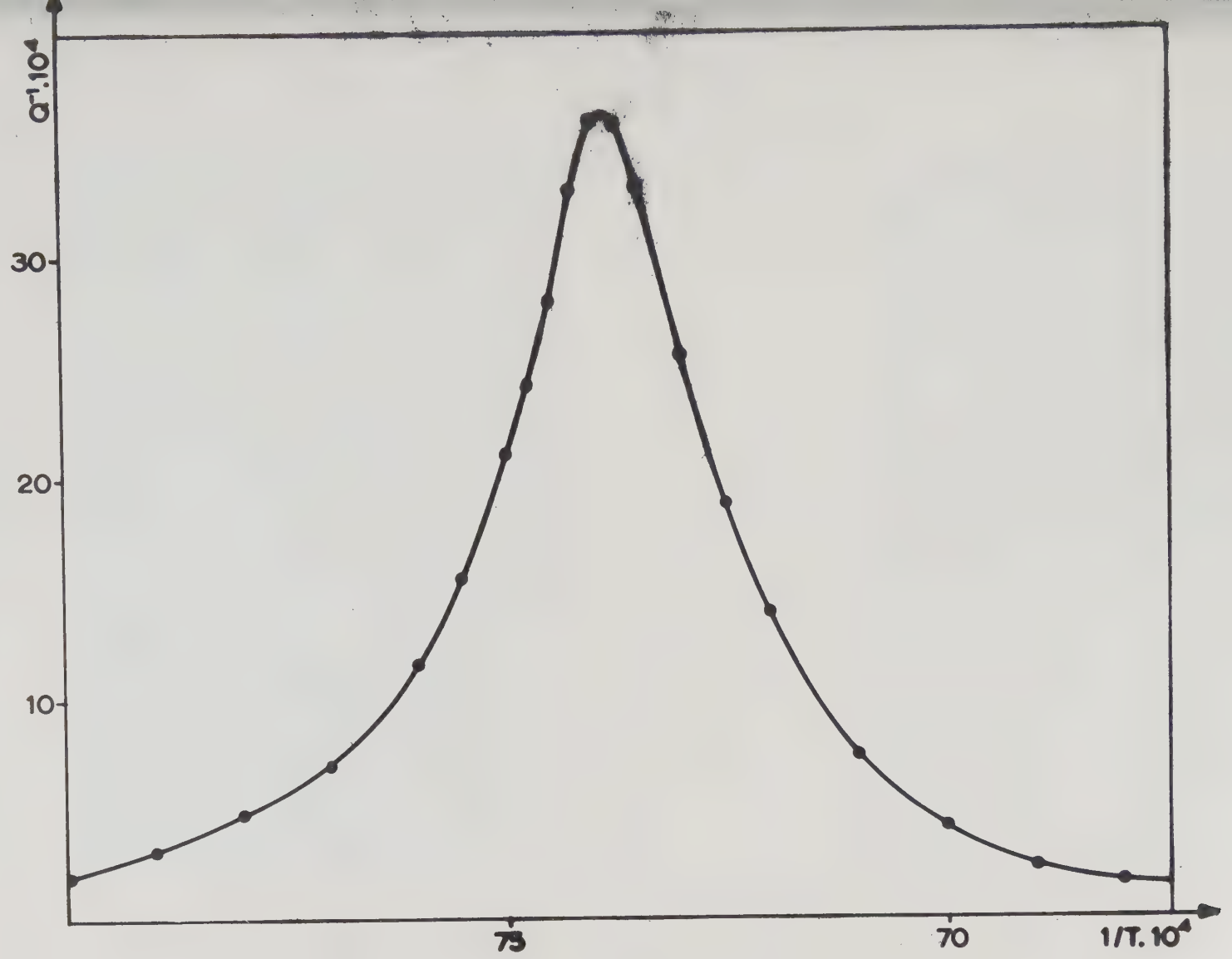
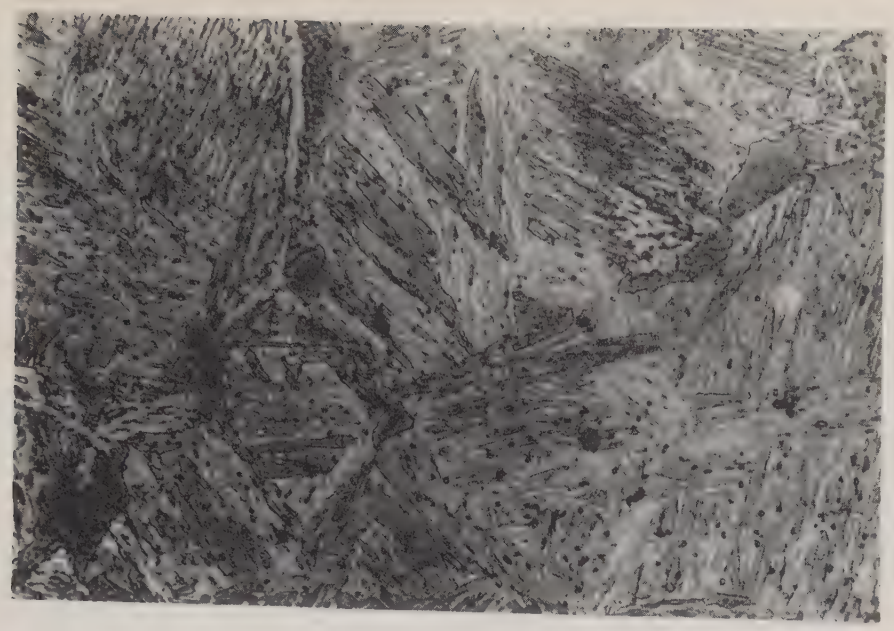
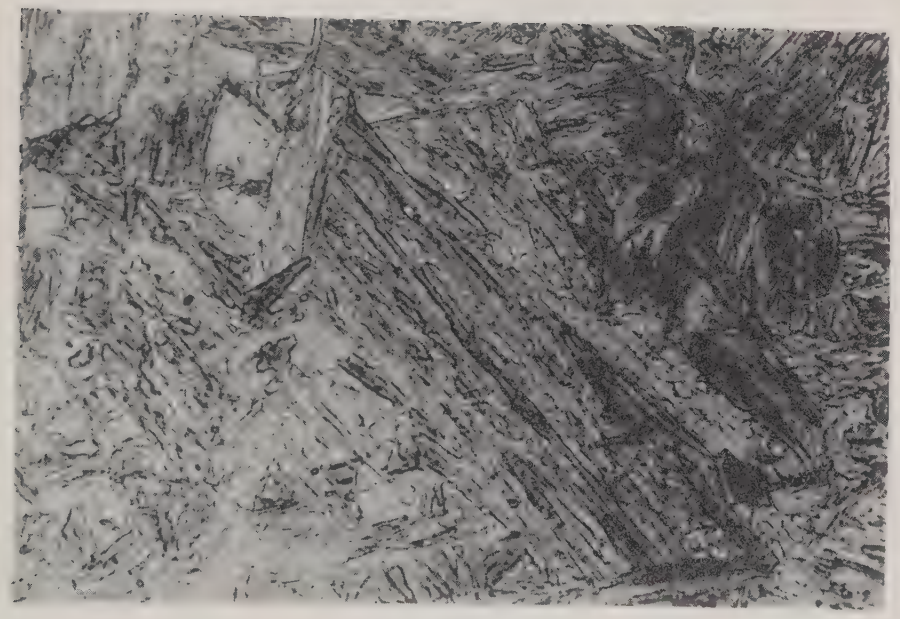


Figure 38 Pic d'écrouissage dans une structure bainitique vieillie après trempe (Acier B).



(x 1500)
Acier B trempé.



(x 1500)
Acier C trempé.

Planche I

1/T, afin de pouvoir estimer, dans un tel cas, l'énergie d'activation du processus d'interaction. Remarquons que le pic de la figure 38 présente une bonne symetrie par rapport à un axe vertical passant par son maximum, les points expérimentaux étant disposés d'une manière très régulière.
La formule (5) nous a permis de calculer ΔH :

$$\Delta H = 16.800 \pm 2.000 \text{ cal/mole}$$

L'énergie d'activation mise en jeu paraît être très importante, de l' ordre du double d'une interaction habituelle hydrogène-dislocations dans le fer pur. Néanmoins, la structure bainitique est une structure comprenant une densité de dislocations supérieure à 10^{11} disl/cm3. La forêt des dislocations ainsi envisagée pourrait interagir aussi bien avec l'hydrogène qu'entre elles [68]. Ce phénomène, pourrait conduire à l'obtention d'une énergie d'activation relativement importante, dont une partie seulement correspondrait directement à une interaction hydrogène dislocations.

IX - 4 CONCLUSIONS

Les pics dans le fer et les aciers étudiés précédemment ont été observés uniquement dans le cas d'échantillons contenants de l'hydrogène, et une densité suffisante de dislocations. Il sont la conséquence d'une interaction de l'hydrogène avec les boucles des dislocations libres, fait confirmé expérimentalement à maintes reprises. Par ailleurs, des dislocations réarrangées, même en présence d' une quantité importante d'hydrogène, n'ont jamais conduit à l'obtention d'un pic.

L'ensemble de nos observations indique, que les pics d'écrouissage sont entièrement dûs à un phénomène de relaxation. Celui-ci est le résultat du mouvement des dislocations sous l'influence d'une contrainte cyclique, et non pas d' une réorientation des protons sur les dislocations.
Le mécanisme de l'interaction hydrogène-dislocations est très proche de celui proposé par SCHÖECK [53]. Pour notre part, nous avons suggéré la présence de deux mouvements possibles des protons le long d'une dislocation (p. ex. coin), soit un mouvement parallèle, soit un mouvement perpendiculaire. Le mouvement parallèle permet aux protons de se réarranger sur le corps de la dislocation vers ses points d'ancrage, tandis que le mouvement perpendiculaire des protons contribue à l'apparition des pics.

Dans les cas des aciers, ces pics sont d'une nature "instable". En effet, la

température de leur apparition dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels la concentration en hydrogène, la densité des dislocations présente, et la distri - bution des boucles des dislocations libres. Il en résulte, qu'une détermination précise de l'énergie d'activation en utilisant des fréquences differentes n'est pratiquement pas possible, Néanmoins, nous avons pu parfois estimer cette énergie en évaluant la largeur à mi-hauteur des pics, correspondant à de faibles quantités d'hydrogène. Cette énergie est de l'ordre de 10.000 cal/mole dans l'acier B.

La présence d'interstitiels, comme le carbone et l'azote, sur les disloca - tions joue un rôle extrêmement important [69] [82] . Une comparaison entre les évolutions du pic d'écrouissage dans le fer et les aciers nous a permis de conclure que la présence d'impuretés sur les dislocations, et en particulier du carbone, favorise le réarrangement des protons le long de la ligne de la dislocation et vers les points d'ancrage immobiles. Notons que, les points d' ancrage sont constitués soit par des atomes de carbone isolés, soit par des amas d' atomes (carbures etc.). La présence du carbone dans le réseau du fer-α diminue de plus le coefficient apparent de diffusion de l'hydrogène [71].

Une forte interaction, d'un type dont la nature reste à préciser, mais attractive ($\Phi < 0$) existe entre le carbone et l'hydrogène dans le fer. Ceci apparaît confirmé par l'ensemble de nos résultats.

La température T_m du pic de SNÖEK de l'hydrogène dans l'acier a été montrée [66] supérieure à celle du pic de SNÖEK dans le fer pur ; il est donc possible, que l'énergie d'activation du saut de l'hydrogène dans le réseau du fer soit inférieure de l'énergie correspondante dans l'acier précisement à cause de la présence du carbone.

Dans la ferrite la présence du carbone conduit au dedoublement du pic d'écrouissage [69] . On déduit de cette observation ainsi que de l'allure des pics obtenus après précipitation du carbone, que cette précipitation est ordonnée sur un type de dislocation, car elle détermine sur les boucles des dislocation libres une longueur $l_c < l_o$, dont la distribution semble être très étroite $\beta_c = 0$.

L'apparition de deux pics distincts dans le fer, proposés par HERMANT [62] a été attribuée à une interaction hydrogène-dislocations et à une interaction hydrogène-défauts d'empilement, celle-ci étant énergétiquement plus forte.Néanmoins, tout laisse supposer, que l'énergie d'interaction hydrogène-défauts d'em-

olilement contribue peu à la formation du pic. Pour notre part, nous n'avons pas constanté l'existence de deux interactions distinctes dans le fer pur. Dans les aciers, nous pensons que les protons se fixent en premier sur les boucles des dislocations comprenant des atomes de carbone, car ces dernières constituent des endroits priviligiés pour l'hydrogène. L'étude des pics d'écrouissage révèle que, lorque la concentration de l'hydrogène devient relativement grande, de nouveaux défauts sont créés. Il est alors possible, des vides internes existant au sein du métal écroui, l'hydrogène précipite sous forme moleculaire à haute pression créant ainsi des nouvelles dislocations dans le métal voisinant, lesquelles, a leur tour, interagissent avec l'hydrogène. En outre, les interfaces entre les différentes phases en présence constituent aussi des endroits favorables à une précipitation d'hydrogène, entraînant ainsi la formation de nouveaux défauts.

Nos résultats sont compatibles avec le phénomène de fragilisation du fer et des aciers par l'hydrogène. En effet, nous avons constaté, que le réarrangement de l'hydrogène dans les aciers au carbone est extrêmement rapide, ce qui contraste avec le réarrangement lent dans le fer. Compte tenu du fait que le fer de haute pureté est beaucoup moins fragile en présence d'hydrogène [71], et que les phénomènes considérés sont le résultat d'une interaction avec les dislocations, il résulte, que lorsque le réarrangement de l'hydrogène sur les défauts de structure est rapide, la fragilisation du matériau devient beaucoup plus importante.

Les hypothèses ci-dessus ont été confirmées expérimentalement par des essais de traction sur deux ensembles d'échantillons d'acier B. Le premier comprend des éprouvettes écrouies de 10%, non vieillies à 300 K, chargées immédiatement après écrouissage à 230 K. Les éprouvettes du second ensemble, écrouies d'un même montant, sont chauffées pendant 3 jours à 473 K, afin de précipiter partiellement le carbone, avant chargement. Ainsi, après plusieurs essais de traction, les éprouvettes du second ensemble ont été révélées beaucoup plus fragiles que celles du premier, leur différence de striction à la rupture étant comprise entre 10 et 15%.

Par ailleurs, nos mesures de frottement intérieur indiquent que le réarrangement de l'hydrogène se fait beaucoup plus rapidement dans le cas d'éprouvette du second ensemble (cf IX-3.2).

En resumé, une dislocation bloquée par un nuage d'atomes de carbone consti-

tue une position préferentielle pour l'hydrogène, car celui-ci peut s'y réarranger facilement. De plus, elle forme une barrière pour les dislocations libres en mouvement, généralement suivies par un certain nombre de protons, qui , a leur tour, peuvent se réarranger sur l'amas des dislocations formées [70].

En conclusion, les dislocations comportant des précipités doivent possèder une importante concentration locale d'hydrogène, accélérant le processus de fragilisation de l'acier, dans le cas d'une déformation plastique.

CHAPITRE X

L'HYDROGENE DANS LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Ni-C

X - 1 GENERALITES

L'interaction hydrogène-dislocations dans les alliages de fer ou les aciers austénitiques ou martensitiques est actuellement mal connue et peu explorée par la méthode du frottement intérieur. Cependant PETERSON, TROIANO et GIBALA [58] ont montré, que l'énergie d'activation de l'interaction hydrogène-dislocations dans un alliage Fe-Ni-C , présentant une structure de cubes à faces centrées , était largement supérieure de celle obtenue dans un fer-α . Expérimentalement ce fait doit se traduire par la présence des pics d'écrouissage situés à des températures plus élevées. Nous avons pu montré, que de tels pics existent dans une structure martensitique (tétragonale ou cubique à corps centré) [72] [82] dont les dislocations interagissent fortement avec l'hydrogène.

Avant d'aborder le problème même de l'influence de l'hydrogène sur le frottement intérieur de phase martensitique et austénitique, nous avons étudié en détail pour la première fois [73] la transformation martensitique en absence d'hydrogène à basse température par la méthode du frottement intérieur.

Nous avons choisi trois alliages différents :

-un alliage Fe-Ni-C à 0,43% de C,

-un alliage Fe-Ni élaboré sous vide,

-un alliage Fe-Ni de zone fondue.

Ce choix permet l'observation de l'influence du carbone sur la transformation martensitique, ainsi que sur l'interaction hydrogène-dislocations dans la même martensite.

Nous commentons brièvement ci-dessous nos résultats sur la transformation martensitique, car elle nous servira, par la suite, comme référence dans une comparaison entre éprouvettes chargées ou non en hydrogène.

X - 1.1 La transformation martensitique

La trempe d'un acier depuis le domaine austénitique donne à celui-ci une structure caractéristique, métastable, dite structure martensitique.
Les principales caractéristiques de la transformation sont :

- a) il s'agit d'une transformation sans diffusion ;

- b) la réaction de transformation commence à une température fixe M_s pour un alliage donné ;
- c) la température de fin de transformation est appelée M_f ;
- d) toutes les martensites présentent le phénomène de durcissement structural en fin de transformation ;
- e) la martensite est formée par un processus de cisaillement du réseau γ formant ainsi des petits monocristaux, lesquels, à leur tour, croissent à vitesse élevée (10^6 mm/s), pratiquement indépendante de la température ;
- f) aspect metallographique des martensites d'alliages Fer-Nickel éventuellement différent de celui d'aciers au carbone; il varie selon leur composition et les conditions de trempe pouvant ainsi conduire à deux catégories :

  Les martensites massives ;

  Les martensites aciculaires (ou lenticulaires).

La martensite aciculaire se présente uniquement dans les alliages de Fer, contenant des quantités importantes d'éléments capables de stabiliser la phase γ; p. ex. dans un alliage Fe-Ni la martensite aciculaire se manifeste lorsque la concentration en Nickel dépasse 28,5%. Son point M_s se situe à des températures inférieures à la température ambiante. La martensite aciculaire contenant du carbone, élément interstitiel, présente une structure tétragonale, tandis que les alliages Fe-Ni, exempts de carbone, conduisent à une structure cubique à corps centré .

Dans le cas d'un acier au carbone, la solution solide étant sursaturée après trempe, le carbone précipite. Pour des températures M_s supérieure à 100°C le carbone diffusant relativement vite, une grande partie de cette précipitation est pratiquement terminée au cours de la trempe même. Aucune méthode expérimentale ne permet de suivre son cours d'une manière efficace. Par contre, pour des températures relativement basses M_s inférieure à 0°C nous avons proposé [73] une méthode qui permet de suivre la précipitation du carbone au cours de la trempe.

XI - 2 TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DANS LES ALLIAGES Fe-Ni ET Fe-Ni-C

Généralités

Les alliages Fe-Ni (0,013% C) et Fe-Ni-C (0,43% C) utilisés comportent des

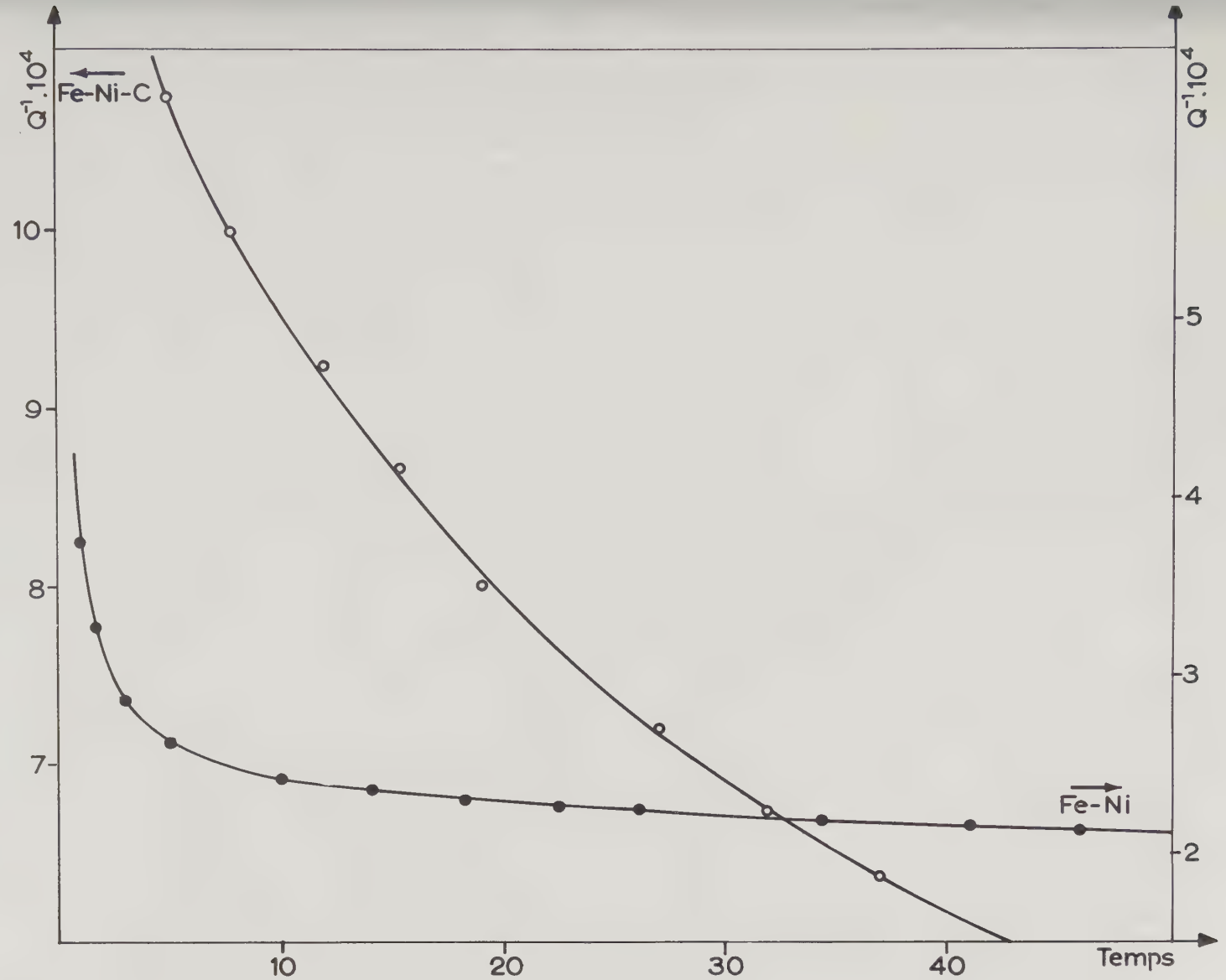


Figure 39 Variation du frottement intérieur d'alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C à 300 K, après trempe à 77 K.

températures M_s relativement basses. Ces températures ont été déterminées par voie métallographique ; elles sont égales à 245 et 223 K respectivement.

Dans la martensite récemment trempée, c.à d. celle formée immédiatement après la transformation austénite-martensite, une déformation apparaît sous une contrainte assez faible, dénommée déformation facile [75] . Les caractéristiques de la martensite récemment trempée ne sont pas constantes, mais varient fortement en fonction du vieillissement et de la température d'essai WINCHELL et COHEN [76] ont mis en évidence l'augmentation de la limite élastique de la martensite en fonction du vieillissement ; nous pouvons également prévoir que des changements d'autres caractéristiques se produisent en fonction du temps et de la température du vieillissement. Comme exemple des changements précités, on envisage dans cette étude les variations du frottement intérieur d'éprouvettes d' alliage Fe-Ni-C, au cours d'un vieillissement à 300 K de leur martensite respective(fig. 39), après trempe à 77 K. L'influence du carbone apparaît importante;la structure interne d'alliage Fe-Ni se stabilisetrès rapidement au cours du vieillissement, tandis que dans l'alliage Fe-Ni-C une évolution lente est en évidence.

En ce qui concerne le comportement mécanique de la martensite et les différences qui existent dans ce domaine avec la ferrite, ils sont liées à la grande densité des dislocations se formant après trempe. La transformation martensitique des aciers, en général, est importante en raison de ses incidences pratiques, notamment de la formation de microfissures de trempe et de l'apparition dans certains cas de ruptures prématurées et différées. Cependant ces phénomènes sont le résultat d'interactions complexes faisant intervenir la transformation martensitique elle même et la diffusion du carbone au cours d'un vieillissement de la martensite récemment trempée.

L'objet des paragraphes qui vont suivre est de présenter une méthode d'analyse de la transformation martensitique et celle du vieillissement après la transformation en utilisant la technique du frottement intérieur, qui, à notre connaissance, n'a jamais encore été utilisée avec succès pour ces études. I'influence de l'hydrogène sur cette même transformation est aussi envisagée.

X - 2.1 Variation de Q^{-1} au cours d'un refroidissement continu à partir de 300K

L'alliage Fe-Ni-C présente la structure austénitique à la température ambiante. Le pourcentage de martensite à la fin de sa transformation dépend de la tem-

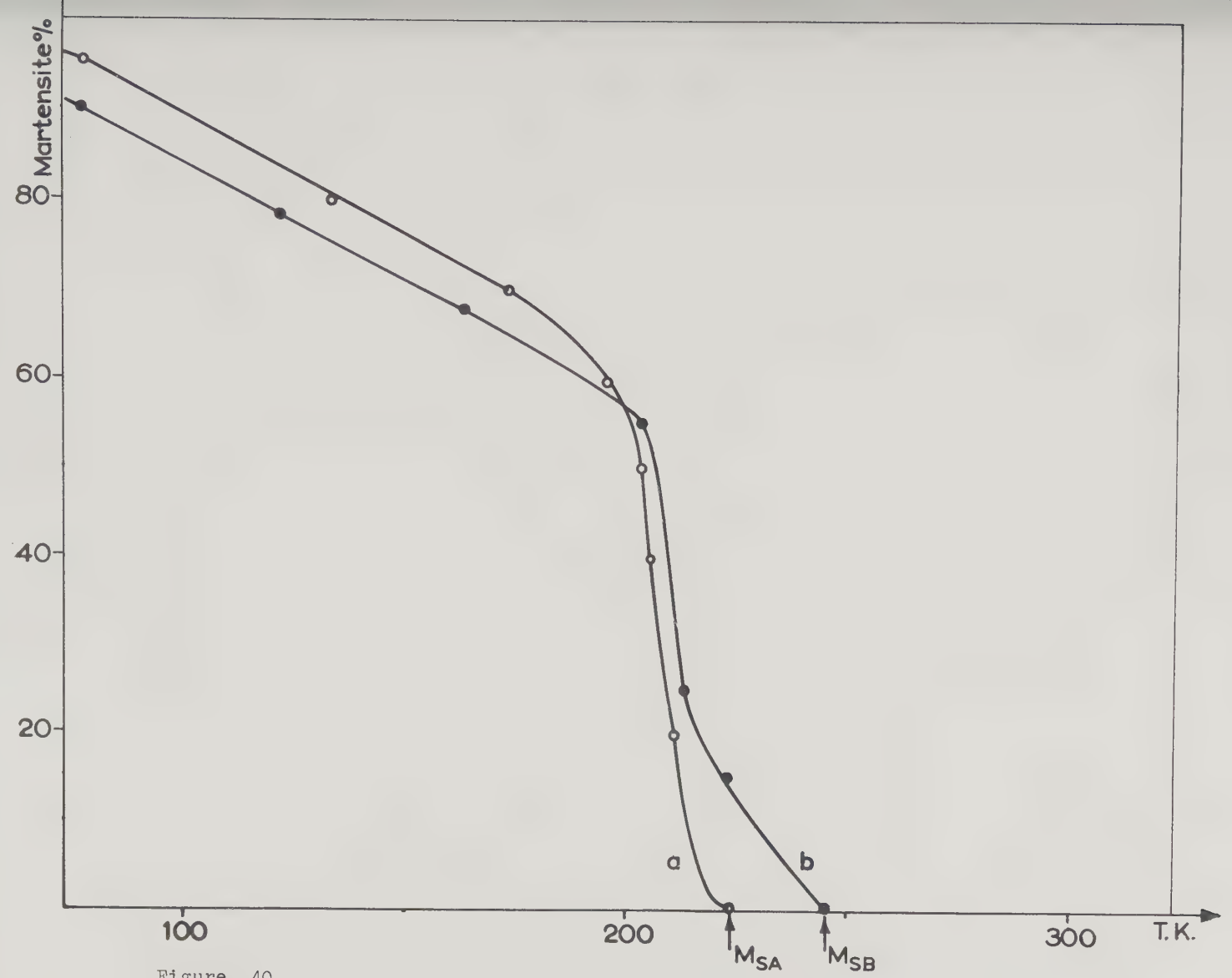


Figure 40

Pourcentage de martensite obtenue en fonction de la température de trempe:
a) Alliage Fe-Ni-C. b) Alliage Fe-Ni.

rature de trempe (fig. 40.courbe a). Le point de fin de transformation, Mf, se ouvant probablement en dessous de la température de l'hélium liquide [77],nous nstatons qu'après trempe à 77 K, le pourcentage d'austénite résiduelle se si- e entre 4 et 5% environ. Une trempe à 200 K permet d'obtenir 50% de martensite cemment trempée, quelque soit la durée de maintien à cette température.

Au cours du refroidissement d'un alliage Fe-Ni-C, on se trouve en présence une transformation irréversible de la structure interne du métal pour un domai- de température compris entre le point M_s et 77 K. Ceci se traduit par une bais- de la résistivité éléctrique. dont la courbe en fonction de la température ésente plusieurs paliers [77],

Nous avons mis en évidence précédemment une évolution de la structure in- rne des alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C après trempe à 77 K (fig. 39); cette évolu- on existe à toute température, elle est fonction de la durée de maintien , et vient de plus en plus rapide avec une augmentation de la température. ur ces raisons, nous avons adopté des vitesses de refroidissement relativement andes par rapport à celles du chauffage, de l'ordre de 1,3 à 1,5 K/mn.

La figure 41 montre les spectres de frottement intérieur obtenus dans de lles conditions. Les courbes (a) sont relatives à l'alliage Fe-Ni-C, la courbe) à l'alliage Fe-Ni. Au cours d'un refroidissement du premier alliage , nous nstatons une diminution importante du frottement intérieur, accompagnée d'une gmentation du module d'élasticité, jusqu'à une température proche du point M_s. est donc probable que l'évolution constatée correspond à un réarrangement de structure interne, avant que ne s'amorce réellement la transformation marten- tique. PATI et COHEN [78] ont d'ailleurs confirmé l'existence de germes de mar- nsite dans une transformation isotherme.

Dès que la température de l'échantillon atteint les 220 K, nous nous trou- ns en présence d'un phénomène très intéressant. L'éprouvette se met à vibrer ontanément pendant des intervalles irreguliers de l'ordre de 1 à 2 minutes. fur et à mesure que la température s'abaisse, cet intervalle devient de plus plus court. Pendant ce temps il n'est pas nécessaire de procéder à une exci- tion de l'éprouvette, les mesures de Q^{-1} étant obtenues sans intervention exté- eure. Cette autoexcitation est provoquée par la formation des plaquettes de rtensite se propageant à grande vitesse. Nos observations expérimentales con-

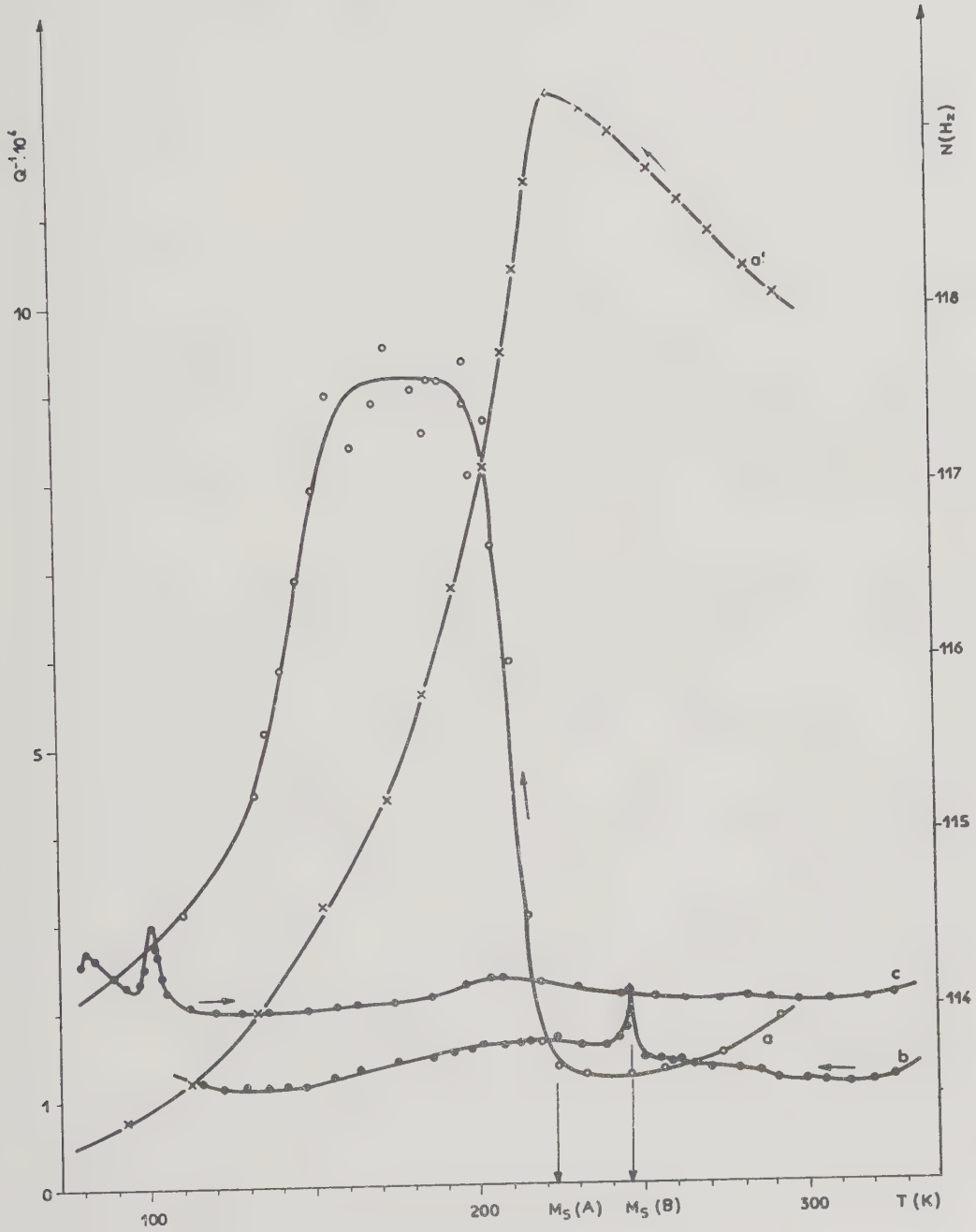


Fig. 41 — Variations de Q^{-1} (*a*, *b*, *c*) et de la fréquence (*a'*) en fonction de la température.

a, *a'* : au cours du refroidissement d'un alliage Fe-Ni-C à l'état austénitique;
b : au cours du refroidissement d'un alliage Fe-Ni;
c : au cours du chauffage d'un alliage Fe-Ni à l'état de martensite récemment trempée (77 K, 30 mn).

rment ainsi l'hypothèse suivant laquelle la formation des plaquettes s'accélè- au cours de trempe; lorsque une certaine teneur en martensite est atteinte le ocessus s'estompe. A partir de 223 K, température M_s de l'alliage Fe-Ni-C, Q^{-1} gmente très rapidement, puis reste sensiblement constant entre 195 et 160 K, ant de décroître à nouveau. Corrélativement, à partir de 223 K la fréquence minue régulièrement (fig. 41, courbe a') ce qui implique, car il ne s'agit pas un phénomène de relaxation, une diminution du module d'élasticité pendant le froidissement grâce à une possibilité accrue de déformation réversible en re- tion avec la formation de dislocations mobiles au cours de refroidissement.

Nous constatons également sur la courbe (a) une dispersion anormale de Q^{-1} tre 205 et 150 K. Ceci peut s'expliquer par la superposition à l'état vibratoi- propre d'échelons élémentaires, d'excitations provoquées à d'intervalles ir- guliers par l'apparition des plaquettes de martensite. Lorsque la proportion de martensite atteint environ 80%, le phénomène d'autovibration de l' éprouvette vient négligeable; nous n'observons plus de dispersion dans son frottement in- rieur.

Notons que, dans le cas d'un alliage Fe-Ni (fig. 41, courbe b), le même phé- mène se manifeste très peu, l'absence de carbone excluant des déformations astiques importantes lors de la formation de la martensite.

- 2.2 Variation de Q^{-1} au cours d'un chauffage à partir de 77 K

Après trempe martensitique à 77 K "in situ" les éprouvettes sont soumises à maintien (30 mn, 77 K) conduisant à environ 95% de martensite. Nous mesurons ^{1} au cours d'une montée en température (0,8 K/mn), dont les variations sont in- quées sur la figure 41 (courbe c) et figure 42 (courbe a) respectivement pour s alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C. La variation de la fréquence des oscillations lib- s d'une éprouvette du second alliage est également portée sur la courbe a' ig. 42). Pour une géometrie donnée, elle représente, dans une variation mono- ne, l'évolution du module d'élasticité dynamique en fonction de la temperature

Pour l'allige Fe-Ni, nous observons, par rechauffage à partir de la struc - re martensitique récemment trempée, un pic de tres faible amplitude situé à la mpérature T_m égale à 100 K, pour une fréquence de 100 Hz. Nous attribuerons , ns la suite, la présence de ce pic à une interaction dislocations mobiles-hyd- gène résiduel (fig. 41, courbe c). Quant au fond continu d'amortissement de cet

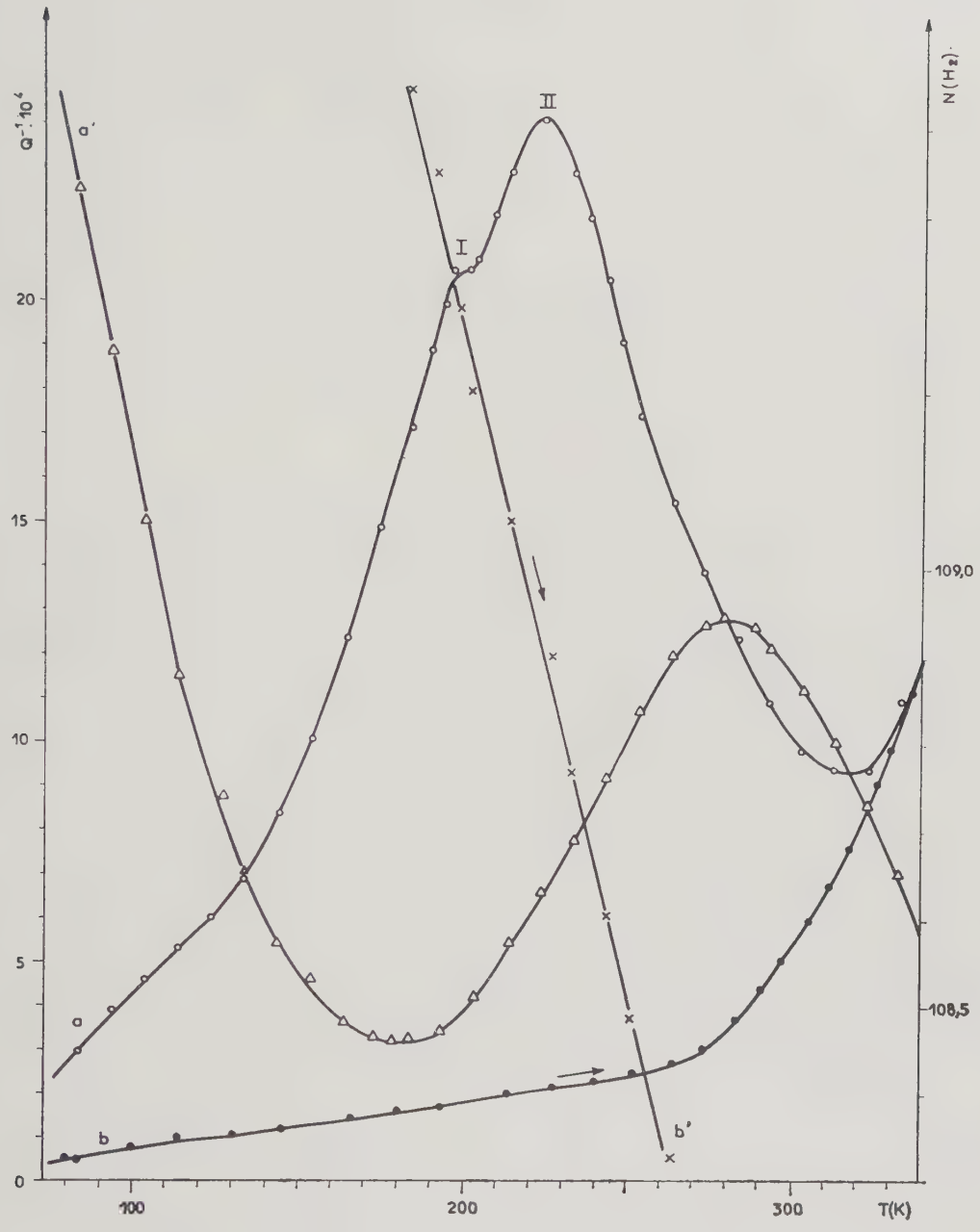


Fig. 42 — Variations de Q $^{-1}$ (a, b) et de la fréquence (a', b') au cours du chauffage d'un acier Fe-Ni-C en fonction de la température.

a, a' : à partir d'un état récemment trempé (77 K, 30 mn);
b, b' : à partir d'un état vieilli (293 K, 60 mn).

lliage récemment trempé, il est supérieur à celui de l'alliage lentement refroi-
i (fig. 41, courbes c et b). Ceci indique que la martensite récemment trempée
omprend des contraintes résiduelles plus importantes que celle d'une martensite
entement refroidie.

L'alliage Fe-Ni-C fait apparaître un pic II d'amplitude 24,2 $.10^{-4}$ précédé
'un épaulement I (fig. 42, courbe a).

Une comparaison entre les deux alliages nous amène à penser à l'existence d'
nteractions possible, lors de la montée en température de la martersite récem-
ent trempée, entre les atomes interstitiels (carbone et hydrogène) et les dis-
ocations mobiles, dont la densité peut dépasser 10^{12} cm^{-2} après transformation
artensitique [73].

L'allure de la courbe de fréquence (fig. 42, courbe a') confirme un épingla-
e très important des dislocations par le carbone dans un domaine de température
itué entre 160 K et 280 K. Par la mesure de Q^{-1} à deux fréquences différentes
110 et 1840 Hz), nous constatons un déplacement de l'épaulement I vers les hau-
es températures tandis que le pic II reste stationnaire. Ces observations ainsi
ue ces qui vont suivre feront apparaître que le pic I est dû à un mécanisme de
elaxation, tandisque le pic II est dû à un processus de précipitation. L' épau-
ement I peut être attribué à la présence de l'hydrogène résiduel, le pic II à la
résence du carbone. La température du pic II étant indépendante de la fréquence,
l semble que l'on puisse rapprocher cet effet de celui décrit par GUIU [84] dans
e même domaine de température pour une martensite récemment trempée, et de com-
osition voisine. GUIU a montré en l'expliquant par la théorie de SCHÖECK et
EEGER [86], que des régimes pseudo-périodiques pouvaient se former dans l'évo-
ution de la contrainte de glissement lors de variations discontinues ou cycli-
ues de la vitesse de déformation. Ces phénomènes irréversibles doivent entraî-
er une augmentation de Q^{-1}(pic II) et de déterminer une anomalie corrélative
ans l'évolution du module d'élasticité, anomalie (croissante pour une élévation
e la température) constatée sur la courbe a' de la figure 42.

Les courbes b et b' de la figure 42, relatives à l' alliage Fe-Ni-C après
rempe à 77 K grâce à un chauffage à 320 K suivi d'un maintien d'une heure à 230
, apportent une preuve supplémentaire à l'hupothèse précédente de l'interaction
islocations-interstitiels. En effet, après ce vieillissement suivi d'un refroi-
issement à 77 K, d'une part la variation de Q^{-1}(courbe b, fig. 42) ne présente

plus de pic observable, et d'autre part l'évolution de la fréquence (courbe b') est monotone, lorsque la température augmente.

X - 3 ETUDE D'UN PIC DU AU CARBONE DANS UNE MARTENSITE RECEMENT TREMPEE

Nous avons montré, que la martensite récemment trempée obtenue à partir d'un alliage Fe-Ni-C refroidi à 77 K présentait au cours d'une montée en température un pic (110 Hz, 223 K) de frottement intérieur précédé d'un épaulement I, ce phénomène apparaissant irréversiblement. Nous avons attribué la présence du pic II à une interaction des atomes de carbone et des dislocations mobiles, car il ne se manifeste que dans la martensite récemment trempée, en présence du carbone. Afin de déterminer la nature et si possible le mécanisme de cette interaction, nous avons procédé à une étude plus systématique de ce pic.

X - 3.1 Influence du pourcentage de martensite récemment trempée

Pour montrer que le pic II dépend exclusivement d'une interaction au sein de la phase martensitique, nous avons opéré sur des échantillons contenant des taux différents de martensite récemment trempée.

La figure 43 représente les variations du frottement intérieur Q^{-1} en fonction de la température pour différents états d'une martensite obtenue à partir d'une structure austénitique ayant subie un maintien sous vide (873 K, 3h). Une teneur en austenite résiduelle d'environ 5% est toujours présente.
La courbe a est relative à une structure comprennant 95% de martensite récemment trempée (77 K, 30 mn); le pic II (110 Hz, 223 K), précédé d'un épaulement I, est bien prononcé. La courbe (b) correspond à une martensite dont 45% est vieilli et 50% récemment trempée. Cette structure à été obtenue en trempant une première fois l'éprouvette (203 K, 30 mn), ce qui donne 45% de martensite, en la rechauffant à 293 K (24 h) pour provoquer le vieillissement, puis une deuxième fois à 77 K (30 mn) pour obtenir 50% de martensite récemment trempée. L'allure des courbes a et b (fig. 43) est identique, les pics II apparaissant dans les mêmes conditions (223 K, 110 Hz), seules leurs hauteurs étant différentes.

Si nous comparons les intensités des pics au pourcentage de la martensite récemment trempée, nous remarquons qu'ils sont directement proportionnels. En effet, le rapport des quantités de martensite fraiche est de 95/50 = 1,9 , tandisque le rapport des intensités correspondantes (fig. 40) de

$$\frac{18,2}{10,1} = 1,8$$

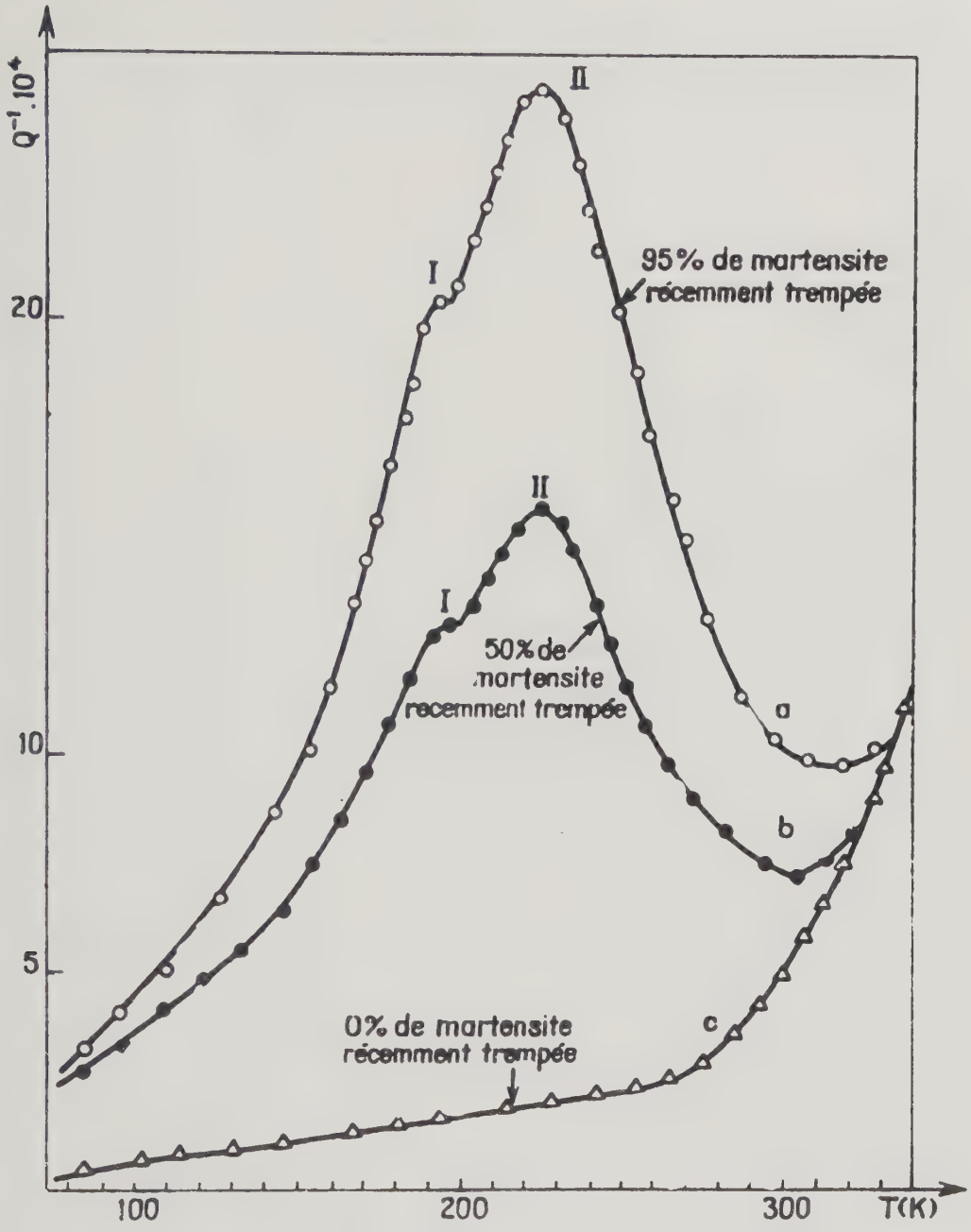


Fig. 43 — Variations de Q^{-1} en fonction de T
pour différents pourcentages de martensite récemment trempée.

a courbe c (fig. 43) représente une variation de Q^{-1} relative à une martensite eilli (24h, 223 K); aucun maximum n'apparaît.

es courbes a, b, et c révèlent que seule la martensite récemment trempée est esponsable des phénomènes irréversibles qui apparaissent. En outre, l'amplitude u pic II est fonction linéaire du taux de martensite récemment trempée.

- 3.2 Cycles de température

Le pic apparaissant dans l'alliage Fe-Ni-C disparaît après une première mon-ée en température. Afin de suivre l'évolution de sa disparition, nous avons pro-édé à des cycles de température.

ous avons reporté sur la figure 44 la courbe a de la figure 43 en indiquant les oints A, B, C, et D, qui correspondent à des arrêts de la montée linéaire en empérature, (0,8K/mn).La mesure de Q^{-1} est ensuite effectuée au cours des cycles e températures suivants: après trempe (77K, 30mn),les échantillons sont soumis à ne montée en température à la vitesse de 0,8 K/mn jusqu'aux températures A (135), B (198 K) ou C (245 K) à partir desquelles un refroidissement brusque (77 K) st provoqué, puis les mesures de Q^{-1} sont à nouveau reprises (entre 77 et 300K). es spectres de frottement intérieur sont représentés sur les courbes b, c, et d orrespondant à des arrêts respectifs au points A, B, et C.

ous constatons que pour les arrêts aux points A et B, le pic II réapparaît sans odification (223 K; 110 Hz), tandis que l'épaulement I disparaît après arrêt au oint B.

i la température d'arrêt est supérieure à celle du pic II (point C), il apparaît u voisinage de cette température (247 K) un pic dont la hauteur est plus basse.

Un changement de vitesse de chauffage (0,20 K/mn) à partir du point D (208) jusqu'au point M (212 K), provoque une baisse du frottement intérieur.En rep-ennant la même vitesse de montée (0,8 K/mn), on revient sur le spectre initial.

Ces résultats confirment, que les phénomènes irréversibles qui se produi - ent dans la martensite récemment trempée, dépendent non seulement de la tempé-ature mais encore du temps.

X - 3.3 Influence d'un traitement thermique de l'austénite de départ

Les courbes a, b, c, et d de la fig. 45 représentent respectivement les va-iations de Q^{-1} , relatifs à des échantillons au cours d'un chauffage (0,8K/mn), partir d'un maintien à 77 K (30 mn), ceux-ci ayant été précédemment maintenus

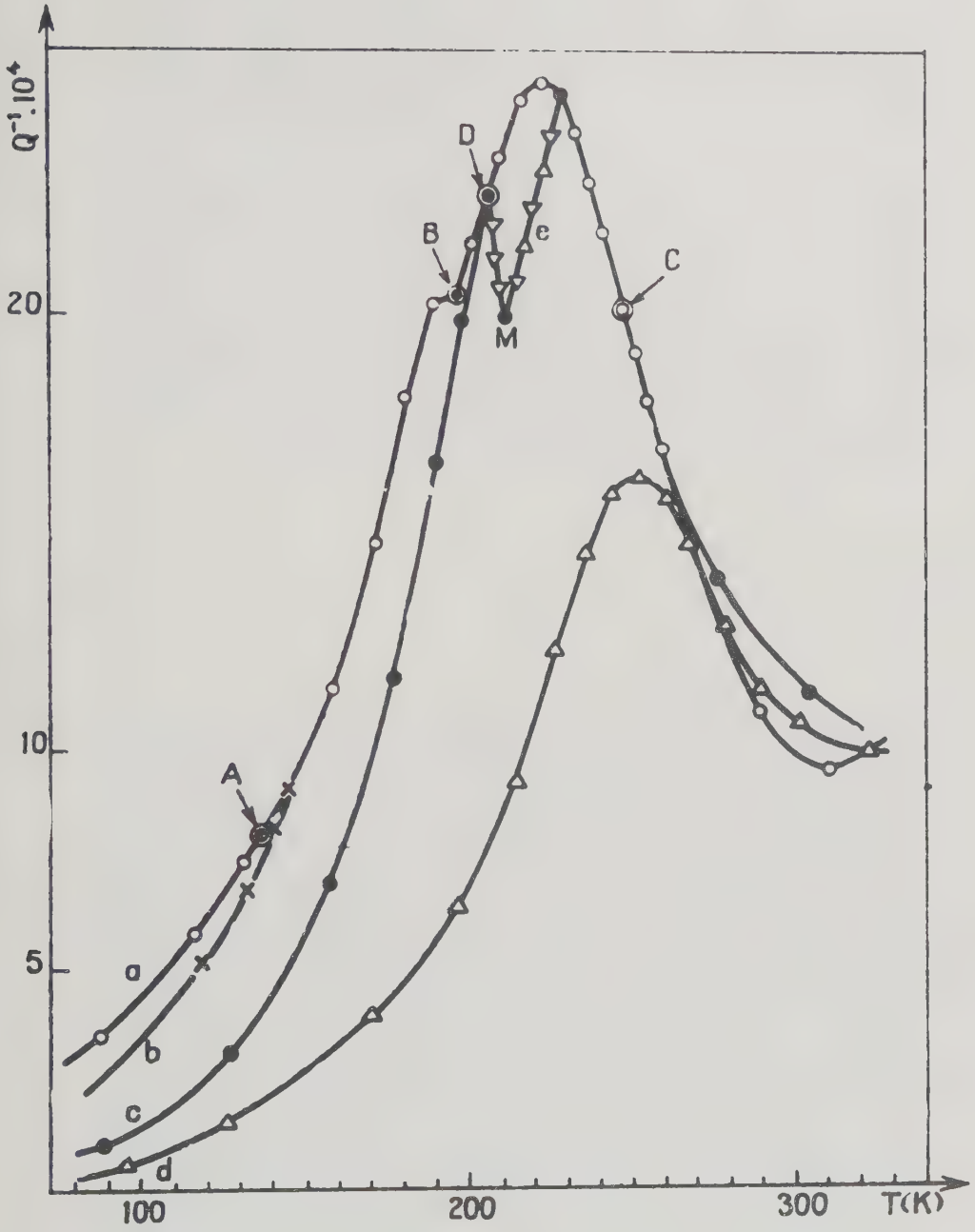
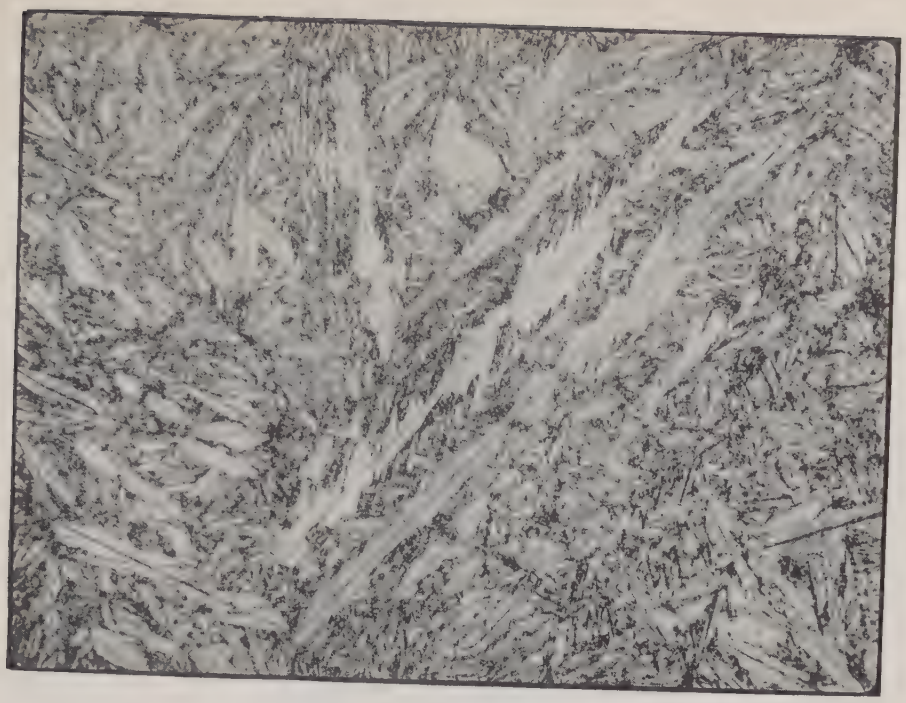
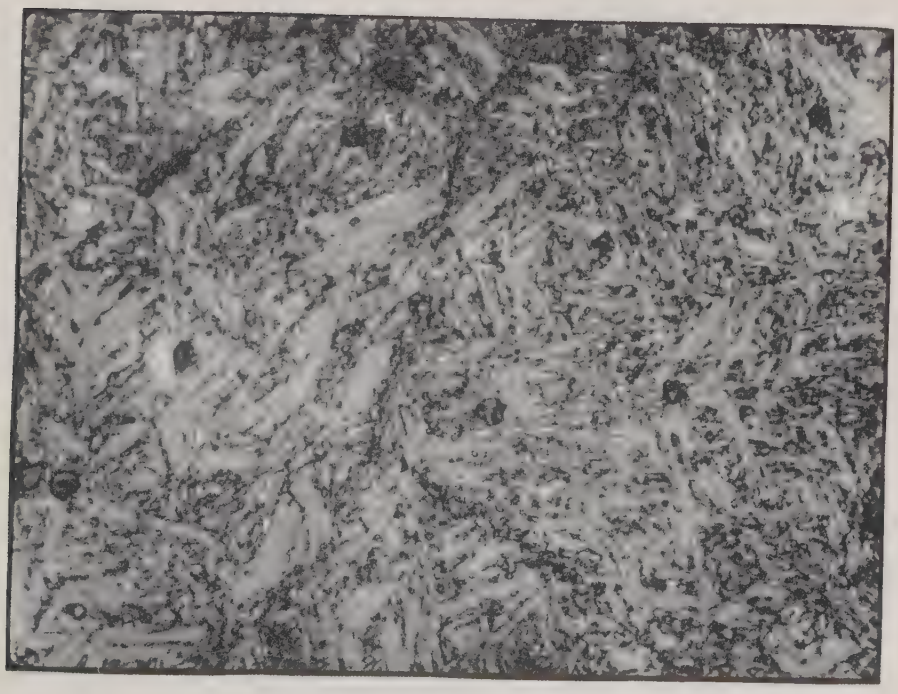


Fig. 44 – Variations de Q^{-1} en fonction de T pour un échantillon :
(*a*) réchauffé à une vitesse de 0,8 K.mn^{-1} à partir de 77 K;
(*b*) après arrêt au point A;
(*c*) après arrêt au point B;
(*d*) après arrêt au point C;
(*e*) après changement de la vitesse de montée en température au point D.



(x 500)

Maintenu 3 heures à 873 K.



(x 500)

Maintenu 22 heures à 873 K.

Planche II Alliage Fe-Ni-C

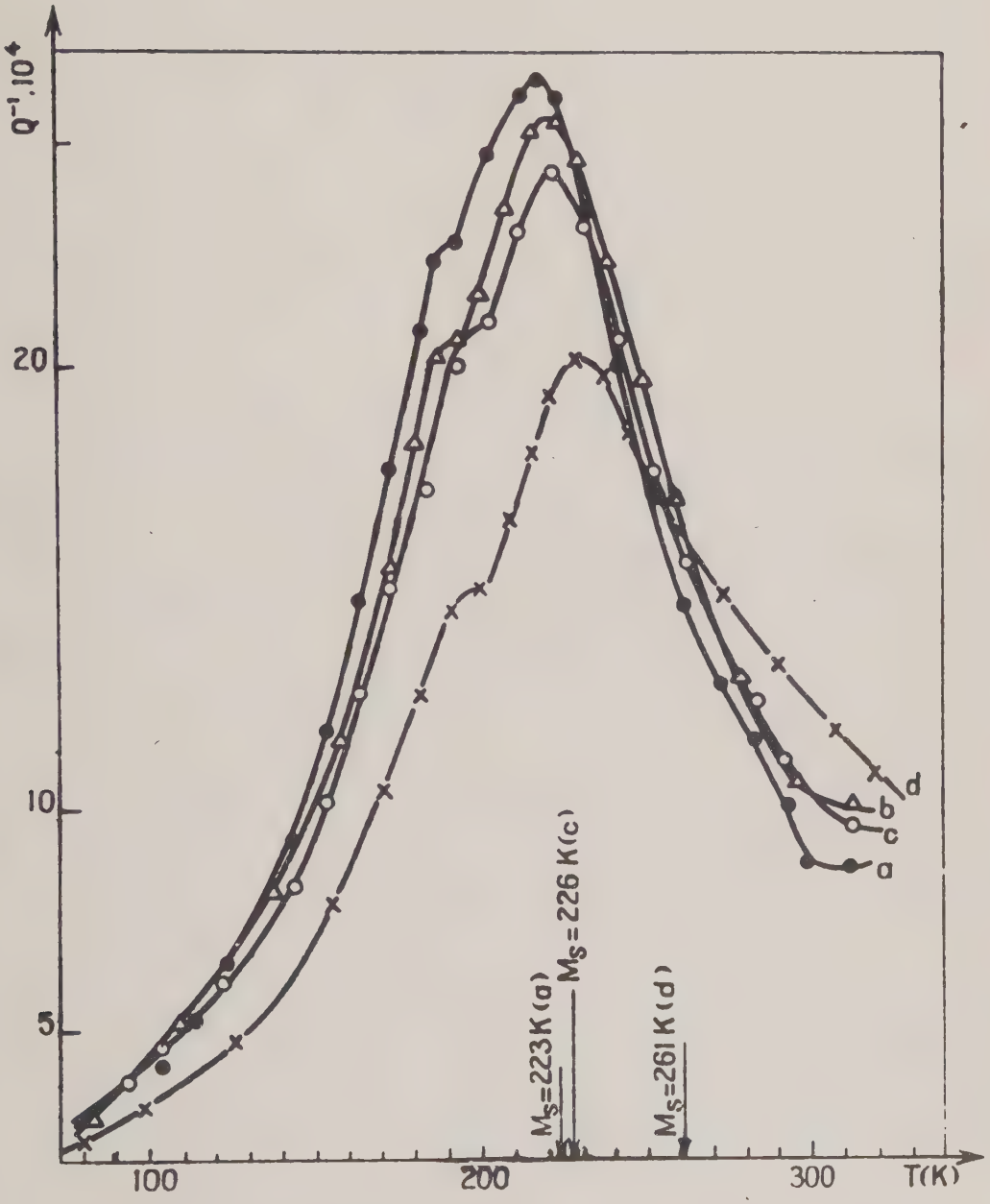


Fig. 45 — Variations de Q^{-1} en fonction de T
pour des échantillons ayant subi différents maintiens à 873 K
(*a* : 0 h ; *b* : 3 h ; *c* : 5 h ; *d* : 20 h).

873 K pendant des laps de temps égaux à 0, 3, 5 et 20 heures. Sur cette figure 5, nous avons également reporté les températures M_s de ces échantillons. L'augmentation de celles-ci en fonction de la durée du maintien à 873 K a probablement pour origine une diminution de la teneur du carbone en solution. En effet, un échantillon maintenu 20 heures à 873 K sous vide ne contient plus que 0,38% de carbone et, par micrographie, nous avons constaté une austénite de grain plus grossier et une martensite plus fine due à l'apparition de précipités. Nous voyons (planche II) les clichés correspondant : a) au métal brut après trempe à 77 K, b) au métal maintenu 20 heures à 673 K, après trempe à 77 K. Le premier présente des aiguilles d'une dimension relativement grande par rapport à celles du second. Les points noirs apparaissant sur le cliché (b) sont des précipités, dont la nature exacte n'a pas été déterminée ; ce sont probablement des précipités de Fe_3C ou de graphite.

Ces derniers résultats montrent que l'amplitude du pic II dépend de deux facteurs importants : du carbone en solution et de la structure interne de la martensite récemment trempée, elle même dépendant de la structure de l'austénite de départ. Afin de mettre en évidence l'influence de ces deux facteurs, nous avons procédé à des maintiens d'alliage Fe-Ni-C d'une heure à l'air suivi de deux heures sous vide (10^{-2} Torr, 873 K). Ceci a provoqué une décarburation aussi importante qu'un maintien 20 heures sous vide, sans faire grossir d'autant les grains d'austénite.
Après un tel traitement, notre alliage présente un pic dont l'intensité est comparable à celle du matériau brut (fig. 46, courbe a), tandis que sa température T_m égale à 233K se trouve approximativement équivalente à celle d'un échantillon chauffé 20 heures sous vide.

Ces expériences prouvent, que la hauteur du pic II dépend de la structure interne de la martensite récemment trempée et donc de l'état de l'austénite initiale ; la position du pic et sa température T_m, sont fonction de la concentration de carbone en solution, et en conséquence, de la température M_s de l'alliage.

I - 3.4 Influence de l'écrouissage

Une déformation plastique de l'austenite d'alliage Fe-Ni ou Fe-Ni-C peut avoir une influence extrêmement importante sur la température M_s de la transformation [77]. Il est même possible que des plaquettes de martensite se forment au

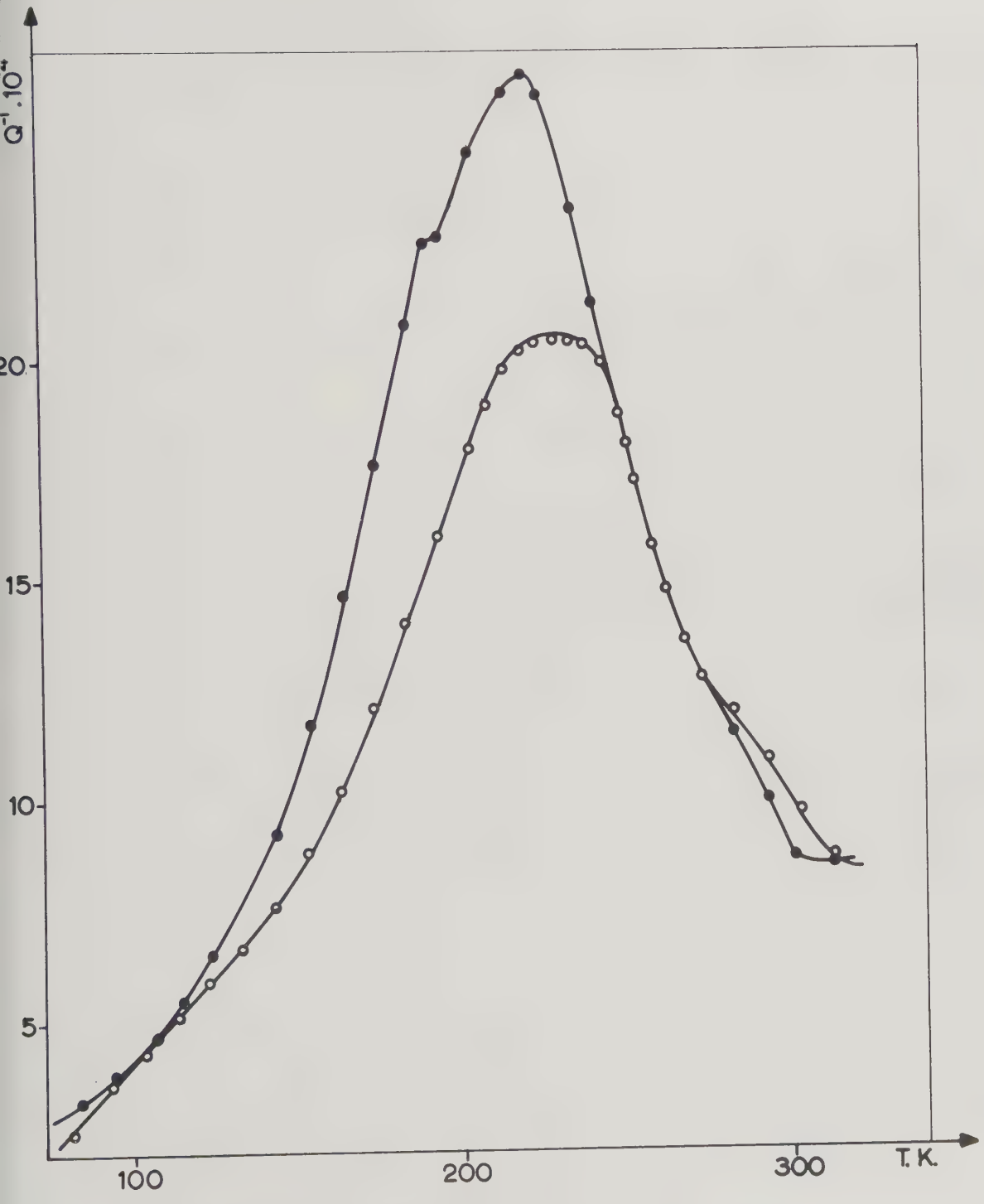


Figure 47
Alliage Fe-Ni-C

a) Alliage brut après trempe à 77 K.
b) Ecroui de 2% avant trempe à 77 K.

cours de l'écrouissage et à des températures supérieures à la température M_s de l'alliage considéré. Elle est généralement appelée "martensite d'écrouissage". La courbe a (fig. 47) représente le spectre du frottement intérieur de la martensite récemment trempée de l'alliage Fe-Ni-C brut. Après écrouissage de 2% le maximum du pic évolue vers les hautes températures, dans le même sens que sa température M_s [72] . De plus ce pic s'élargit et son amplitude étant inférieure à celle du pic obtenu avant écrouissage.

X - 3.5 Interprétation des résultats

Les phénomènes observés montrent, qu'au cours d'une transformation martensitique d'un alliage Fe-Ni ou Fe-Ni-C, apparaît une augmentation brusque et temporaire du frottement intérieur, liée à la formation des plaquettes de martensite au sein de l'alliage [72] .

Après trempe à 77 K, la densité des dislocations au sein de ces deux alliages, ainsi que leurs contraintes internes deviennent extrêmement importantes. Dans le cas de l'alliage Fe-Ni, la relaxation des contraintes internes et le mouvement des dislocations sont relativement faciles. Au contraire, dans le cas de l'alliage Fe-Ni-C la relaxation des contraintes résiduelles et le mouvement des dislocations sont retardés par la présence du carbone.

Nous avons par ailleurs montré, que le pic II obtenu après trempe d'un alliage Fe-Ni-C était dû à l'interaction dislocations mobiles-carbone libre. Ce pic est indépendant de la fréquence et, de ce fait, n'est pas thermiquement activé. Nos résultats paraissent compatibles avec ceux obtenus par d'autres méthodes. ROBERTS et OWEN [85] ont montré que l'écoulement des contraintes dans la martensite d'alliage Fe-Ni-C est de la forme :

$$\sigma = \sigma_o + \frac{\mu}{\alpha} x_c^{1/2}$$

où σ est l'écoulement des contraintes, σ_o l'écoulement dans le cas où la concentration du carbone x_c est nulle, μ le module de cissaillement, α une constante. D'après ces auteurs, entre 77 K et 293 K, le carbone augmente l'écoulement des contraintes en interagissant avec les dislocations mobiles par un mécanisme qui n'est pas thermiquement activé.
SCHOECK et SEEGER [86] ont montré, qu'un déplacement des dislocations pouvait provoquer, dans un certain domaine de vitesse, des sauts collectifs d'atomes de

carbone qui conduisent à la formation d'atmosphères du type SNÖEK.

Cela nous amène à conclure qu'après trempe à 77 K, on se trouve en présence d'une double distribution de dislocations et d'atomes de carbone. Au cours d'une montée en température les contraintes résiduelles se relaxent de plus en plus rapidement, tandis que les atomes de carbone se placent dans le champ des contraintes des dislocations mobiles.

Pour expliquer la présence du pic II, nous proposons l'hypothèse suivant laquelle il serait dû à la formation d'atmosphères de carbone du type SNÖEK autour des dislocations mobiles. L'amplitude du pic serait proportionnelle aussi bien à la densité des dislocations mobiles qu'à la concentration du carbone en solution. La présence du carbone provoque une diminution de la mobilité des dislocations, car une partie de leur énergie se dissipe au cours des sauts collectifs des atomes de carbone [86]. La durée des sauts simples du carbone ou le temps nécessaire à la formation des atmosphères SNÖEK diminue avec une augmentation de la température et provoque une augmentation de Q^{-1} jusqu'à une température correspondant à la température T_m du pic II. Au dessus de cette température le nombre des dislocations mobiles diminue de plus en plus rapidement sous la présence du carbone, ce qui entraine une diminution de Q^{-1}.

X - 4 INTERACTION HYDROGENE - DISLOCATIONS DANS UN ALLIAGE Fe-Ni-C

X - 4.1 L'hydrogène dans un alliage Fe-Ni-C récemment trempé

Dans les paragraphes précédents nous avons mis en évidence l'importance du carbone sur le frottement intérieur d'un alliage Fe-Ni récemment trempé.
D'autre part, nous avons attribué l'épaulement I (fig. 42, cf X-2.2) à la présence de l'hydrogène résiduel (0,5 $cm^3/100$ g).L'étude d'un acier à 0,19% C (cf IX-3) nous a permis d'insister sur l'importance de carbone dans le cadre de l' inter - action hydrogene-dislocations.

La figure 46 (courbes a et b) met en évidence l'influence de l'hydrogène sur deux échantillons d'alliage Fe-Ni-C, ayant subis le même traitement, et contenant respectivement 0,5 $cm^3/100$ g (courbe a) et 2 $cm^3/100$ g (courbe b).
Nous n'avons que très difficilement pu introduire des quantités, même faibles,d' hydrogène à l'état austénitique dans l'alliage Fe-Ni-C. Néanmoins, nous remar - quons que 2 $cm^3/100$ g d'hydrogène modifient considérablement le spectre de frot-

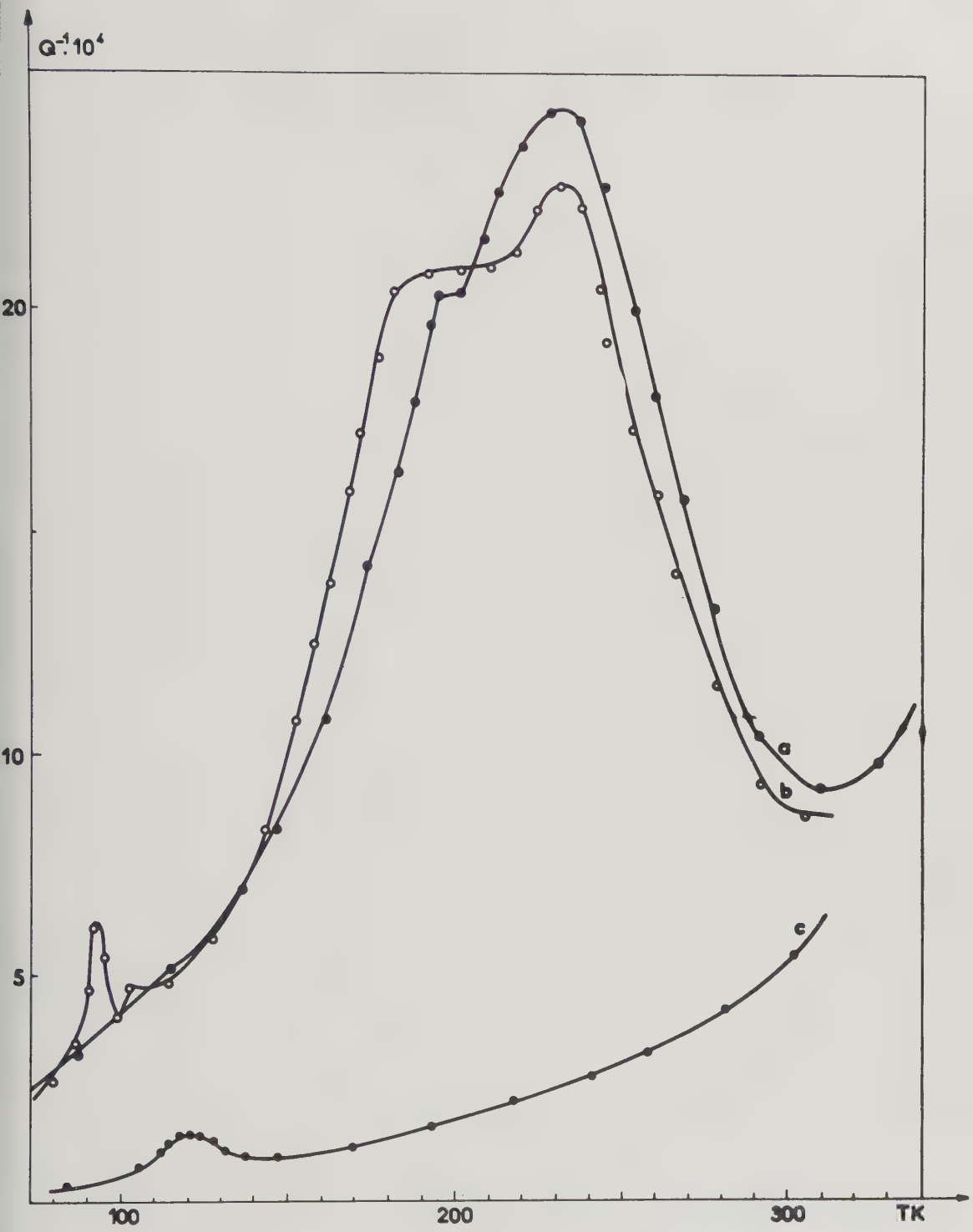


Figure 46

Alliage Fe-Ni-C
N = 110 Hz

a) Non chargé en hydrogène, après trempe à 77 K.
b) Chargé en hydrogène (2 $cm^3/100g$); $1^{ère}$ montée.
c) Après arrêt à 300K et une $2^{ème}$ montée en température.

ment intérieur d'une martensite récemment trempée (fig. 46). Un pic (courbe b) en prononcé apparaît à une température relativement basse (T_m = 95 K), confirant ainsi l'existence d'une famille de dislocations à l_o faible.

'épaulement I (fig. 46,courbe b) semble s'élargir considérablement, ce qui justifie notre hypothèse suivant laquelle il est dû à la présence de l' hydrogène ; 'intensité du pic II ressort diminuée.

près une première montée en température et arrêt à 300 K, une seconde montée met n évidence un fond continu d'amortissement très bas et la présence d' un pic tendu d'intensité faible situé à une température T_m =120 K (fig.46,courbe c).

La présence du pic II étant par ailleurs (cf X-3) attribuée à une interaction carbone dislocations, il est intéressant de remarquer que l'hydrogène inibe cette interaction ($\Delta Q^{-1} = 1.10^{-4}$) . L'origine de cet effet se trouve dans a grande mobilité de l'hydrogène, qui à relativement basse température peut faiiement précipiter sur les dislocations récemment formées, et de ce fait les endre moins actives. Il peut ainsi freiner leur mouvement provoqué par la relation des contraintes résiduelles et diminuer alors l'effet de l' interaction arbone-dislocations mobiles. Quant à l'épaulement I, il est dû au mouvement des islocations, suivies par leurs nuages d'atomes d'hydrogène, sous l'influence de a contrainte cyclique. C'est bien le pic d'écrouissage de l'hydrogène qui appaaît sous cette forme.

En fin d'une première montée, les atmosphères du SNOEK dues au carbone sont otalement formées. Cette précipitation a comme effet de diminuer considérable - ent l_o et de réarranger ainsi une partie de l'hydrogène existant sur les dislo- ations. Cette diminution de l_o doit entraîner un déplacement du pic d'écrouis - age vers les basses températures ; or, nos expériences sont en bon accord avec e fait, car le pic résiduel (courbe c, T_m = 122 K) apparaît à des températures lus basses que celles de l'épaulement (courbe b, T_m = 150 K).

- 4.2 L'hydrogène dans un alliage Fe-Ni-C vieilli après trempe

L'allure du pic résiduel présenté par la courbe c de la figure 46 est beaoup plus complexe, qu'elle ne paraît. En effet, porté sur une échelle plus grane (en ordonnés) ce pic semble être la superposition de deux pics bien distincts.

Afin de trouver le type de pic d'écrouissage présenté par un tel alliage , ous avons procédé à des chargements d'alliage Fe-Ni-C, vieilli 18 heures après

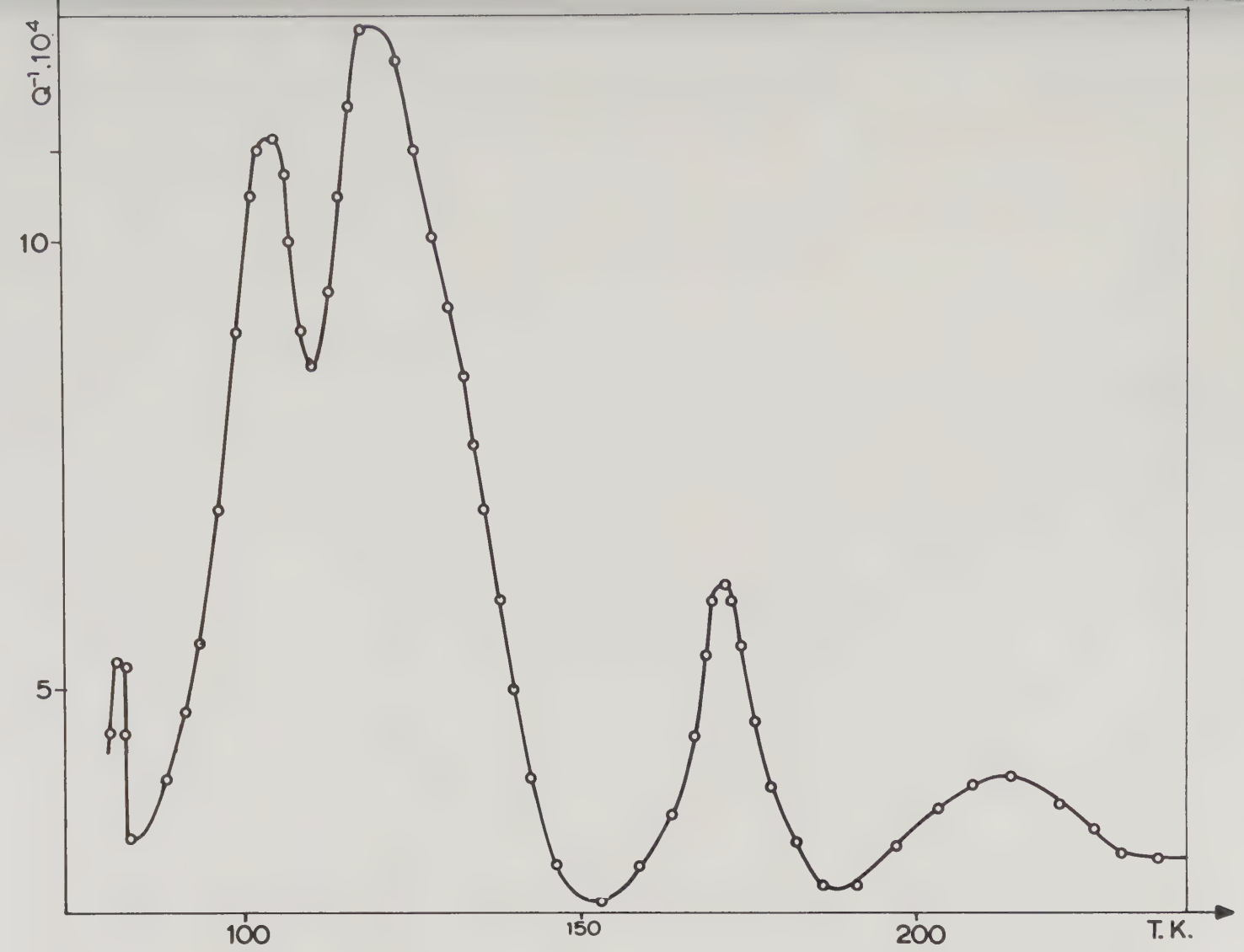


Figure 48 Alliage Fe-Ni-C trempé à 77 K, vieilli 18 heures à 300 K, chargé en hydrogène (N=700 Hz).

trempe (77 K), pendant 24 heures. En fin chargement, il contient 10 $cm^3/100$ g d'hydrogène, quantité, quoique intrinsèquement importante, reste faible vue la densité élevée des dislocations présentes dans une telle martenstite. En outre, les atomes de carbone présents sur l'ensemble des dislocations entraînent plusieurs distributions possibles de l_o, faisant, par consequence, apparaître un grand nombre de pics, provenant d'une interaction hydrogène-dislocations.

Effectivement le spectre obtenu (fig. 48) est complexe, et conforme aux hypothèses avancées ci-dessus. Ainsi, les pics apparaissant dans le domaine de températurescomprises entre 80 et 150 K sont dûs à une distribution étroite de l_o, tandis que celui situé à T_m =173 K correspond à une distribution étendue de l_o. Quant au pic apparaissant à T_m = 213 K, de faible intensité, est attribué à la présence de l'austénite résiduelle (5%), hypothèse qui sera confirmée lors de l'étude de l'interaction hydrogène-dislocations dans un alliage Fe-Ni. L'ensemble de ces pics, en parfait accord avec nos résultats obtenus dans le cas d'un acier, disparaît très rapidement (10 heures).

Enfin, notons qu'un alliage Fe-Ni apparaît en pratique moins fragile qu' un alliage Fe-Ni-C en présence de l'hydrogène [77] . Dans le but d'éclaircir une relation probable entre cette fragilisation et l'interaction hydrogène - dislocations, nous allons exposer ci-dessous les résultats de notre étude sur un alliage Fe-Ni (0,015% C) et Fe-Ni de zone fondue (0,004% C).

X - 5 INTERACTION HYDROGENE - DISLOCATIONS DANS UN ALLIAGE Fe-Ni

La fragilisation du nickel pur par l'hydrogène, peut être supprimée par l'addition de fer de sorte que le comportement à la déformation et à la rupture des alliages contennant 60% à 70% de fer n'est pas affecté par la présence de faibles quantités d'hydrogène [79] . Ceci implique une relation entre la composition de cet alliage et sa fragilisation par l'hydrogène. WAYMAN et SMITH [80] ont avancé que la formation des microfissures durant une déformation d'alliage Fe-Ni se manifeste en présence d'hydrogène aux joints de grains d'austénite de départ.
BECH et ses collaborateurs [59] ont étudié en détail la diffusion de l'hydrogène dans les alliages Fe-Ni, dont la concentration en nickel était comprise entre 0 et 100%. Ils ont aussi constaté, qu' à 320 K l'énergie d'activation de diffusion dans un fer pur est de l'ordre de 2000 cal/mole, tandis que celle d' un alliage Fe-Ni à 30% de Ni de l'ordre de 10.000 cal/mole. On en déduit une diffusion de l'

hydrogène plus aisée dans un fer pur,que dans un alliage Fe-Ni.Ce fait est certainement en relation avec les deux types de structure concernés : c.c.c et c. f.c.

On peut ainsi lier ces observations à celles obtenues par la méthode du frottement intérieur puisque le temps de relaxation et l'énergie de liaison hydrogène-dislocations correspondant à un pic d'écrouissage dans ces alliages sont aussi fonction de l'énergie E_r d'activation de diffusion de l'hydrogène dans le réseau parfait de l'alliage considéré (cf VII).

X - 5.1 L'hydrogène dans un alliage Fe-Ni récemment trempé

La relaxation des contraintes dans un alliage Fe-Ni, après trempe martensitique, est beaucoup plus rapide que dans un alliage Fe-Ni-C, car le carbone à l' ambiante empêche les dislocations de se mouvoir librement. Ceci incite à penser, qu'à basse température l'hydrogène, introduit dans l'alliage Fe-Ni à l'état austenitique, freine le mouvement des dislocations et par là la relaxation des contraintes. Son spectre de frottement intérieur doit, en conséquence, présenter des pics de la même nature que ceux observés dans le cas du carbone (cf X-3, fig.42). Dans ce but, et afin de détecter l'influence de l'hydrogène sur la martensite aciculaire récemment trempée, nous avons procédé à des chargements à la température ambiante avant trempe.

Pour éliminer une grande partie de l'hydrogène contenu dans le métal brut (3,2 $cm^3/100$ g), nous avons procédé à des recuits sous vide (10^{-2} Torr) de l'alliage Fe-Ni à 600° C. Après un tel traitement il reste 1,5 $cm^3/100$ g d'hydrogène Après trempe à 77 K, nous remarquons la présence d'un pic principal situé à une température T_m égale à 178 K, (fig. 49,courbe a).

Un vieillissement du même échantillon (24 heures à 300 K) fait apparaître un pic moins prononcé (fig. 49, courbe b) que celui avant vieillissement. Quant au fond continu d'amortissement, durant cette seconde montée en température, il est bien inférieur du précedent ($\Delta Q^{-1} = 3.10^{-5}$, à 77 K). Ceci est compatible avec l'hypothèse suivant laquelle un réarrangement des dislocations aurait lieu dans la martensite récemment trempée durant la première montée en température.
En conséquence, le nombre des dislocations capables d'interagir avec l'hydrogène diminue, ce qui entraîne un abaissement de l'amplitude du pic qui se déplace vers les basses températures (T_m = 156 K). Ce phénomène s'explique par la diminution

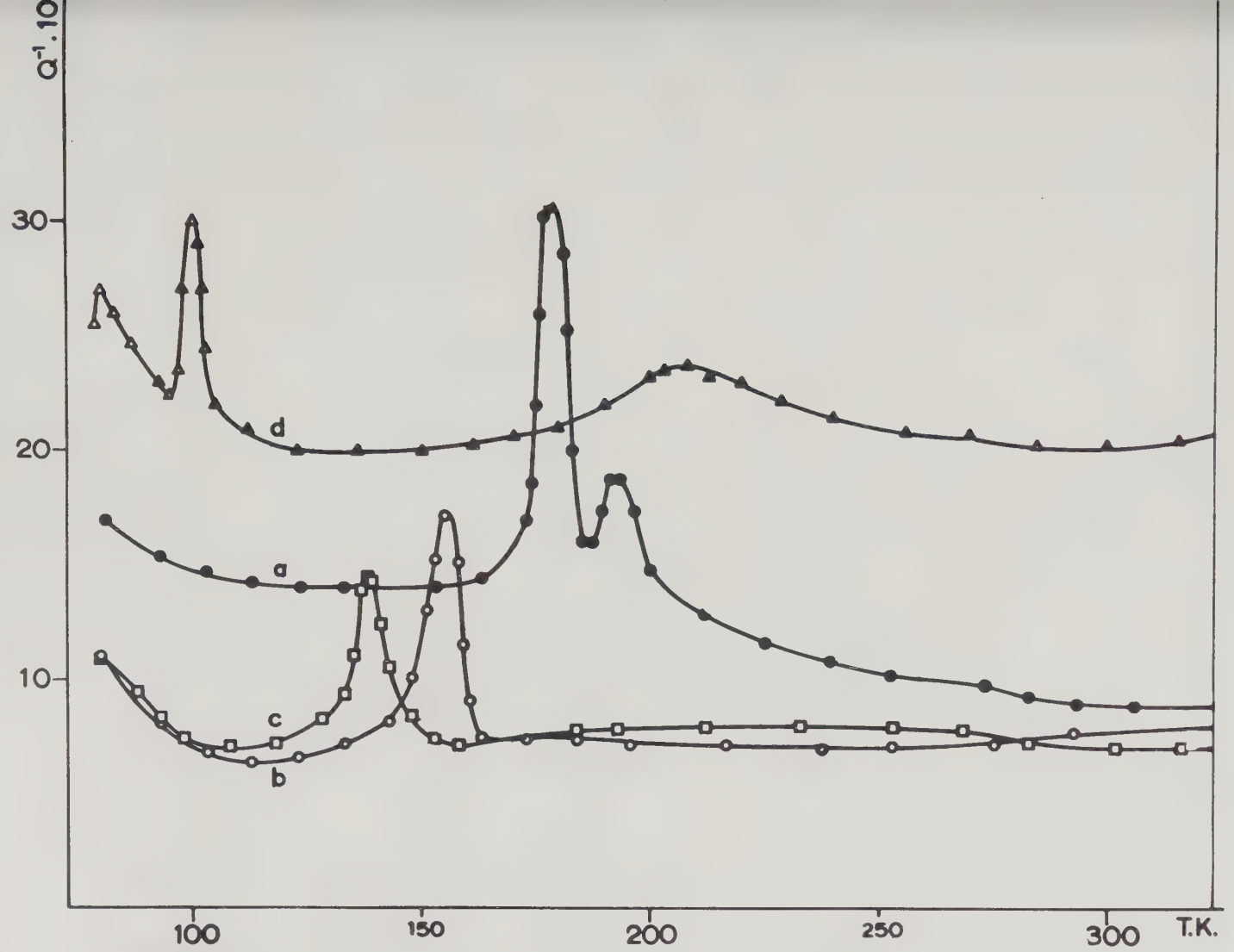


Figure 49
Alliage Fe-Ni
a) Recuit 3 heures à 873 K, après trempe à 77 K (1,5 cm^3/100g d'hydrogène);
b) après vieillissement de (a), 24 heures à 300 K;
c) après vieillissement de (b), 48 heures à 300 K;
d) alliage brut après trempe à 77 K (3,2 cm^3/100g d'hydrogène).

de la concentration x_d couplée à celle de l_o. Un second vieillissement pendant 48 heures à 300 K conduit à une légère diminution supplémentaire de l'intensité de relaxation (2.10^{-5}) et un nouveau déplacement du pic T_m = 138 K (fig. 49, courbe c). En définitive, l'ensemble de ces observations est conforme à la théorie de SCHÖECK et compatible avec nos résultats expérimentaux dans le cas du fer.

D'autre part, le fait de tremper à 77 K "in situ" un échantillon de Fe-Ni brut, contenant donc une quantité d'hydrogène relativement importante, donne des résultats (figure 49, courbe d) différents de ceux d'échantillons recuits.
Son spectre de frottement intérieur comporte deux pics bien distincts, l'un à 100 K l'autre à 208 K, correspondants à deux familles de dislocations différentes.
Son fond continu d'amortissement, supérieur aux précédents, résulte d'une densité de dislocations plus importante. En effet, l'échantillon brut comporte, avant trempe, une austenite peu homogène contenant une densité de dislocations 10^9 cm^{-2} ; de ce fait la martensite obtenue après trempe est plus fine et doit ainsi comporter une distribution de boucles de dislocations libres relativement étendue.

En résumé, mêmes pour de faibles quantités d'hydrogène il existe une interaction protons-dislocations, celle-ci étant plus forte pour des dislocations mobiles, c.à d. lorsque l'alliage est récemment trempé. Par ailleurs, plus la concentration en hydrogène devient importante, au sein de l'austénite de départ, plus les phénomènes observés apparaissent clairement.
C'est pourquoi nous avons chargé à l'état austénitique et à 300 K un échantillon recuit au préalable trois heures à 600° C. Les conditions de chargement ont été très modérées, ce qui nous a permis d'introduire (6 cm^3/100 g) sans pour autant faire cloquer l'échantillon. Après trempe à 77 K, une première montée en température révèle un spectre de frottement intérieur très complexe; quatre pics principaux apparaissent. Après une seconde montée il n'en reste pourtant qu'un seul, situé à T_m égale à 223 K (fig. 50, courbes a et b). Le fond continu d'amortissement est manifestement plus grand pour l'échantillon récemment trempé. Quant à la courbe a elle met en évidence une forte interaction entre l'hydrogène et les dislocations mobiles. Cette interaction est probablement du même type que celle observée sur un alliage Fe-Ni-C entre les dislocations et le carbone. Notons que la position des pics observés doit, alors, dépendre de M_s.
En fin de première montée, un certain réarrangement des dislocations est inter-

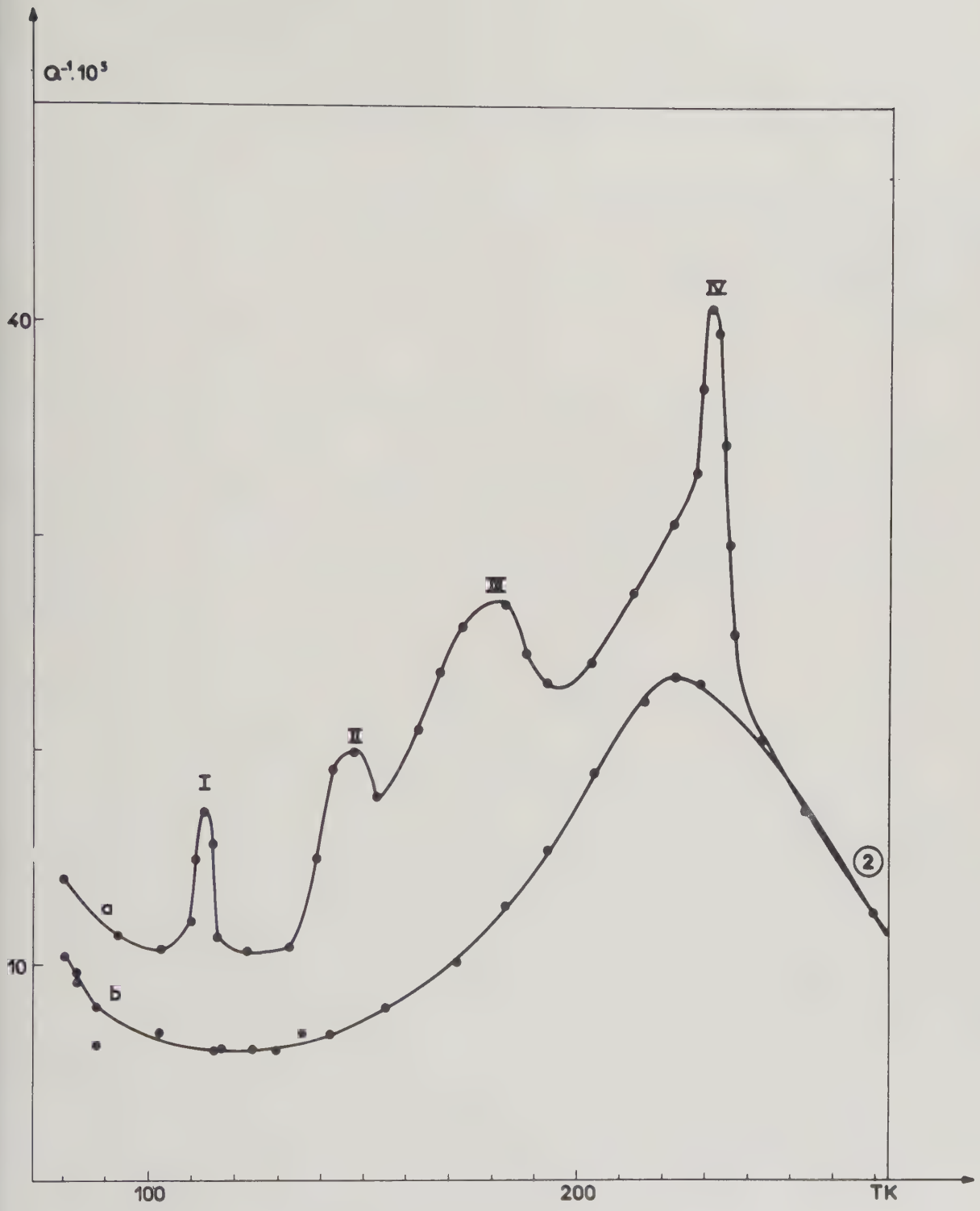


Figure 50

Alliage Fe-Ni

a) Chargé en hydrogène (6 cm^3/100g), avant trempe à 77 K;

b) après vieillissement de (a) 15 minutes à 300 K.

venu aussi bien dans la martensite récemment trempée que dans l'austénite résiduelle ; il en va de même pour l'hydrogène. Ceci fait que, après une seconde montée, les pics dûs à l'interaction hydrogène-dislocations mobiles n'apparaissent plus. Au contraire, l'interaction de boucles des dislocations libres avec l' hydrogène est toujours possible pendant la seconde montée.

A 77 K l'alliage Fe-Ni contient environ 90% de martensite récemment trempée, ce qui donne à penser que les interactions (I + II + III) proviennent justement de cette martensite. Quant au pic IV nous montrerons dans la suite que son origine se trouve dans l'austenite (environ 10%), où les contraintes résiduelles deviennent très importantes après trempe.

X - 5.2 L'hydrogène dans un alliage Fe-Ni, vieilli après trempe

Le paragraphe précédent a fait ressortir la dissemblance entre les spectres du frottement intérieur d'alliage Fe-Ni récemment trempé et l' alliage vieilli après trempe. L'influence de la concentration en hydrogène dans un alliage Fe-Ni vieilli après trempe a été systématiquement étudiée à l'aide des traitements successifs suivants :

- a) trempe à 77 K pendant 30 mn ;
- b) vieillissement à 300 K pendant 18 heures ;
- c) chargement pendant des durées variables ;
- d) étude des pics obtenus à différentes fréquences.

La figure 50 (courbes a, b, et c) résume en partie nos principaux résultats.Ainsi, nous remarquons que les courbes a et b comportent deux pics I et II, dont l' intensité dépend de la quantité d'hydrogène introduite. Pour de faibles concentrations (4 cm^3/100 g) le pic II apparaît en premier, tandis que l'intensité du pic I reste relativement faible. Pour des quantités plus importantes (18,7 cm^3/100 g) le pic II arrive à saturation, tandis que le pic I augmente rapidement d' intensité (Q_m^{-1} de $1,1.10^{-4}$ à 7.10^{-4}).
Le pic II est suffisamment isolé, lorsque l'alliage contient de faibles quantités d'hydrogène ($< 5 cm^3$/100 g); il est alors possible de procéder à des cinétiques en fréquence (courbes b et c), et par suite de calculer l'énergie d' interaction relative au processus représenté par le pic II. Grâce à la formule(3)(cf. I-2) et pour des fréquences de 98 Hz et 720 Hz nous obtenons :

$$\Delta H_{II} = 14.000 \pm 2.000 \text{ cal/mole}$$

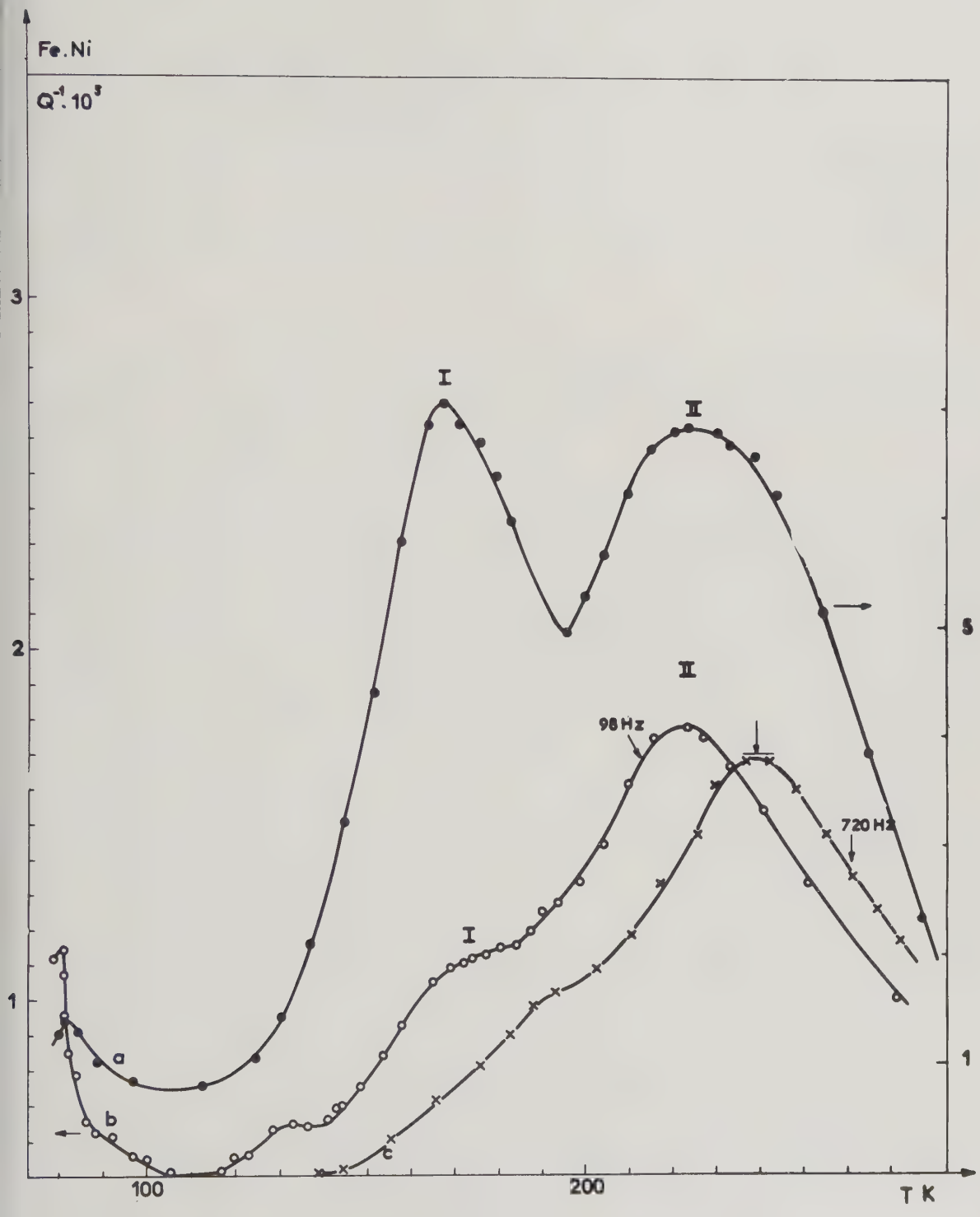


Figure 51

Alliage Fe-Ni — Trempé à 77 K, puis vieilli 18 heures à 300 K:

a) contenant 4 cm^3/100g d'hydrogène;

b) contenant 18,7 cm^3/100g d'hydrogène.

La martensite d'alliage Fe-Ni est de structure cubique à corps centré et l'énergie d'activation de l'interaction de ses dislocations avec l'hydrogène devrait être du même ordre de grandeur que celle dans un fer-α. L'énergie calculée ci-dessus, relativement importante, ne peut donc que correspondre à une interaction hydrogène-dislocations dans l'austénite (10%).
PETERSON, GIBALA et TROIANO [58] étudiant un alliage Fe-Ni-C austénitique ont donné une énergie d'activation égale à 13.000 cal/mole pour un tel phénomène.

Sachant que l'énergie d'activation de l'interaction considérée est de la forme :

$$\Delta H = E_r + E_s \qquad (13)$$

où E_r représente l'énergie d'activation de diffusion de l'hydrogène dans le réseau parfait de la phase considrée, E_s l'énergie correspondant au saut de l'hydrogène depuis le réseau vers la dislocation.
BECK et ses collaborateurs [59] ont obtenu par des mesures de diffusion à travers des parois d'alliage Fe-Ni la variation de E_r en fonction de sa composition. Ainsi, et pour une composition semblable à la notre c. à d. à 34% Ni, ils trouvent E_r = 11.000 cal/mole pour des températures voisines à la température ambiante. SMIALOWSKI et DUS [60] ont donné pour un alliage à 38% Ni E_r = 8.100 cal/mole pour des températures comprises entre 300° C et 600° C. Nous avons choisi une valeur de E_r = 10.000 cal/mole proche de celle généralement admise dans un Fer -γ [87].
En substituant dans la formule (13) E_r et ΔH par leur valeur respectives, il vient

$$E_s = 4.000 \text{ cal/mole}$$

Cette énergie est inférieure de celle obtenue dans le fer-α.
TROIANO et ses colloborateurs [58] ont montré, en accord avec ces résultats, que les protons sont bien moins liés aux dislocations dans un fer-γ que dans un fer-α et que vraisemblablement E_s est inférieur à 0,1 eV.

Etant donné que notre alliage Fe-Ni contient 10% d'austénite résiduelle et 90% de martensite aciculaire après trempe, l'ensemble de ces résultats nous amène à considérer que les pics I et II correspondent à des interactions hydrogène-dislocations respectivement dans la martensite et dans l'austénite.
Cette hypothèse est justifiable pour quatre raisons :

-a) un autre interstitiel, le carbone, présente dans un alliage Fe-Ni deux pics de frottement intérieur [82] : un premier dû à une interaction carbone-dislocations dans la martensite, situé à T_m = 170°C et un deuxième dû à l'austénite à 230°C ;

-b) la martensite dans cet alliage présente la structure de cubes à corps centré et l'austénite de cubes faces centrées ; les énergies d'activation déduites ainsi que la position des pics sur l'échelle des températures sont compatibles avec leur structure ;

-c) pour de faibles quantités d'hydrogène le pic II apparaît en premier. Etant donné que l'hydrogène est plus soluble dans l'austénite que dans la martensite, il en résulte qu'il doit d'abord se localiser dans la phase γ ;

-d) le pic I correspondant à la martensite disparaît rapidement par vieillissement à 300 K (fig. 52, courbe a et b), tandis que le pic II reste pratiquement invariable et évolue très lentement.

Notons qu' un pic de faible intensité apparaît au voisinage de 77 K (fig. 51) ; son amplitude est indépendante de la concentration en hydrogène, mais fonction de l'état de la structure de l'austénite de départ. Il est vraisemblablement dû à une relaxation des dislocations.

X - 5.3 Influence de l'écrouissage à l'état austénitique

Un traitement thermomécanique d'un alliage Fe-Ni ou Fe-Ni-C a comme effet d' augmenter la température du point M_s de cet alliage et de former la martensite dite d'écrouissage [88]. En outre, il a une influence favorable sur le comportement mécanique de la martensite correspondante, en présence ou pas d'hydrogène. Après écrouissage par traction de 3% et trempe à 77 K depuis 300 K, nous laissons vieillir l'alliage Fe-Ni 48 heures à 300 K. Après chargement pendant 48 heures (1 mA/cm^2), il contient 9 cm^3/100 g d'hydrogène.

Durant une première montée en température, le spectre de frottement intérieur fait apparaître deux pics. Un situé à T_m égale à 175 K, un autre situé à T_{m2} égale à 220 K. Les deux pics I et II sont équivalents à ceux obtenus dans le cas d'une austénite de départ non écrouie. Néanmoins, pour une même quantité d'hydrogène , leur amplitude est supérieure, et leur température T_m plus élevée (fig. 52,courbe a). Ces observations ont leur origine dans la structure plus fine de la martensite et, par conséquence, dans une austénite résiduelle différente.Après vieillissement à 300 K pendant 48 heures de l'échantillon considéré l'intensité du

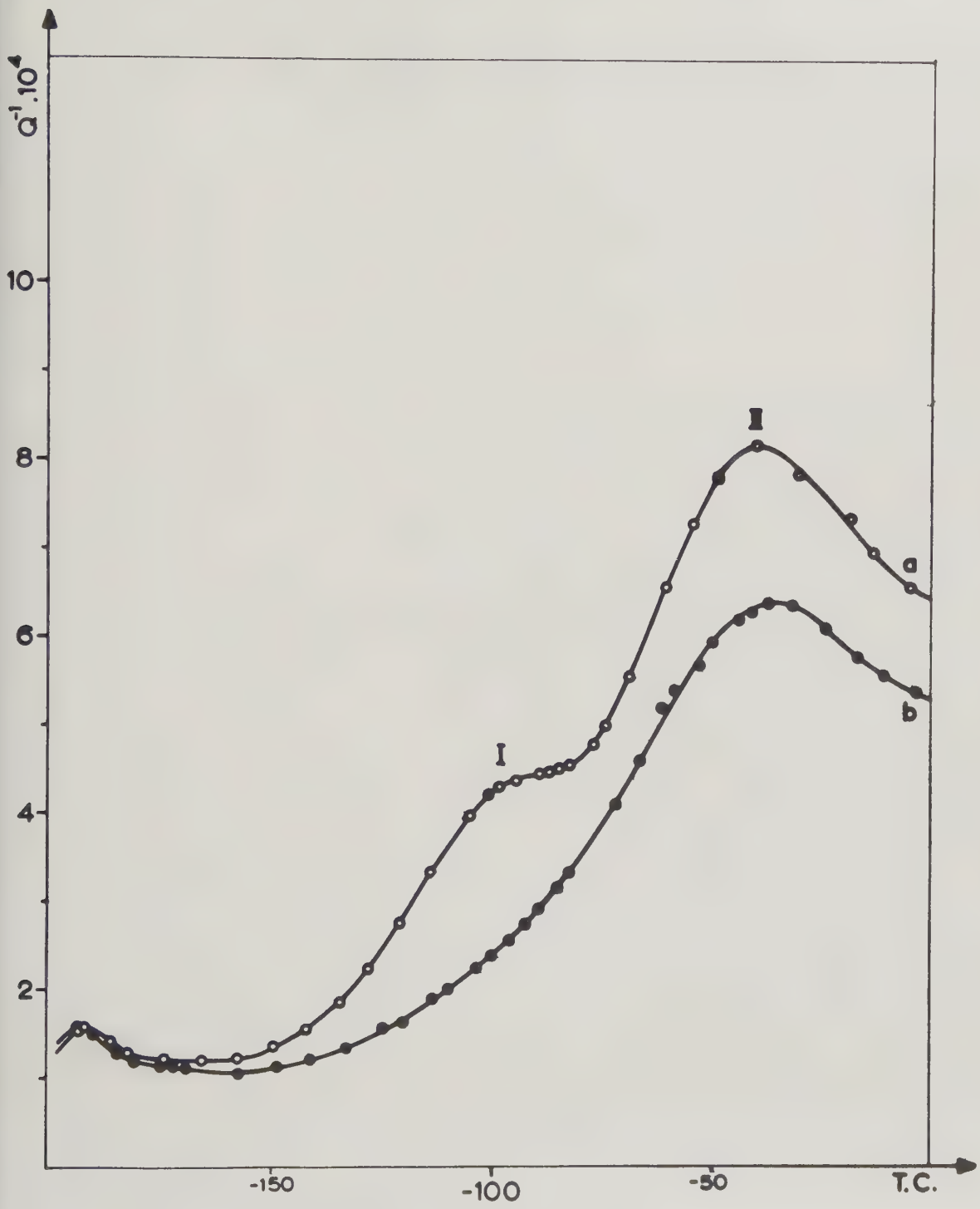


Figure 52

Alliage Fe-Ni a) Trempé à 77 K, revenu 48 heures à 300 K, écroui de 3%, chargé en hydrogène (9 cm^3/100g);
b) après vieillissement de (a) 48 heures à 300 K.

pic I diminue rapidement (Q^{-1} de $4,3 \cdot 10^{-4}$ à $2,5 \cdot 10^{-4}$), tandis que celle du pic II évolue lentement (Q^{-1} de $8,2 \cdot 10^{-4}$ à $6,4 \cdot 10^{-4}$).

L'ensemble de ces expériences confirme une forte interaction entre l'hydrogène et l'austénite résiduelle ainsi qu'un réarrangement rapide des protons au sein de la phase martensitique. Notons enfin, qu'une martensite présentant une structure relativement fine met en évidence des interactions plus fortes qu'une martensite à aiguilles plus importantes ; cette dernière présente un degré de fragilisation par l'hydrogène plus élevé que la précédente [88].

X - 6 L'HYDROGENE DANS UN ALLIAGE Fe-Ni DE ZONE FONDUE

X - 6.1 Cas d'un alliage récemment trempé

Le point M_s de cet alliage se situe à des températures inférieures à 233 K; il contient, en outre, 0,9 $cm^3/100$ g d'hydrogène d'élaboration lequel est impossible à éliminer par recuit sous vide, même prolongé.

Après trempe à 77 K, il fait apparaître une forte déformation plastique, mais une relaxation des contraintes relativement rapide ; il contient près de 100% de martensite (nous avons décelé la présence de 2% d'austénite résiduelle). Pour une première montée en température, son spectre de frottement intérieur est analogue à celui de l'alliage Fe-Ni élaboré sous vide, avec deux pics principaux (I et II fig. 53), bien prononcés, malgrè la faible quantité en hydrogène.

La raison de leur forte intensité est liée au fait que la transformation martensitique s'effectue à des températures plus basses (M_s < 233 K) et que la pureté du métal est plus élevée. En conséquence, le nombre des boucles de dislocations libres capables d'interagir avec l'hydrogène est plus important.

Après un court vieillissement à 300 K (2 heures), il apparaît une nette diminution du fond continu d'amortissement, ce qui est conforme à nos hypothèses consernant un réarrangement rapide de la structure austeno-martensitique récemment trempée. Deux pics peu prononcés apparaissent cette fois (fig. 53 courbe b) et à des températures plus basses. Cette évolution est en bon accord avec la théorie de SCHÖECK, car le réarrangement considéré implique une diminution de l_o et , en conséquence, de x_d.

X - 6.2 Cas d'un alliage vieilli après trempe.

Afin de comparer nos deux alliages Fe-Ni, nous avons procédé à des charge-

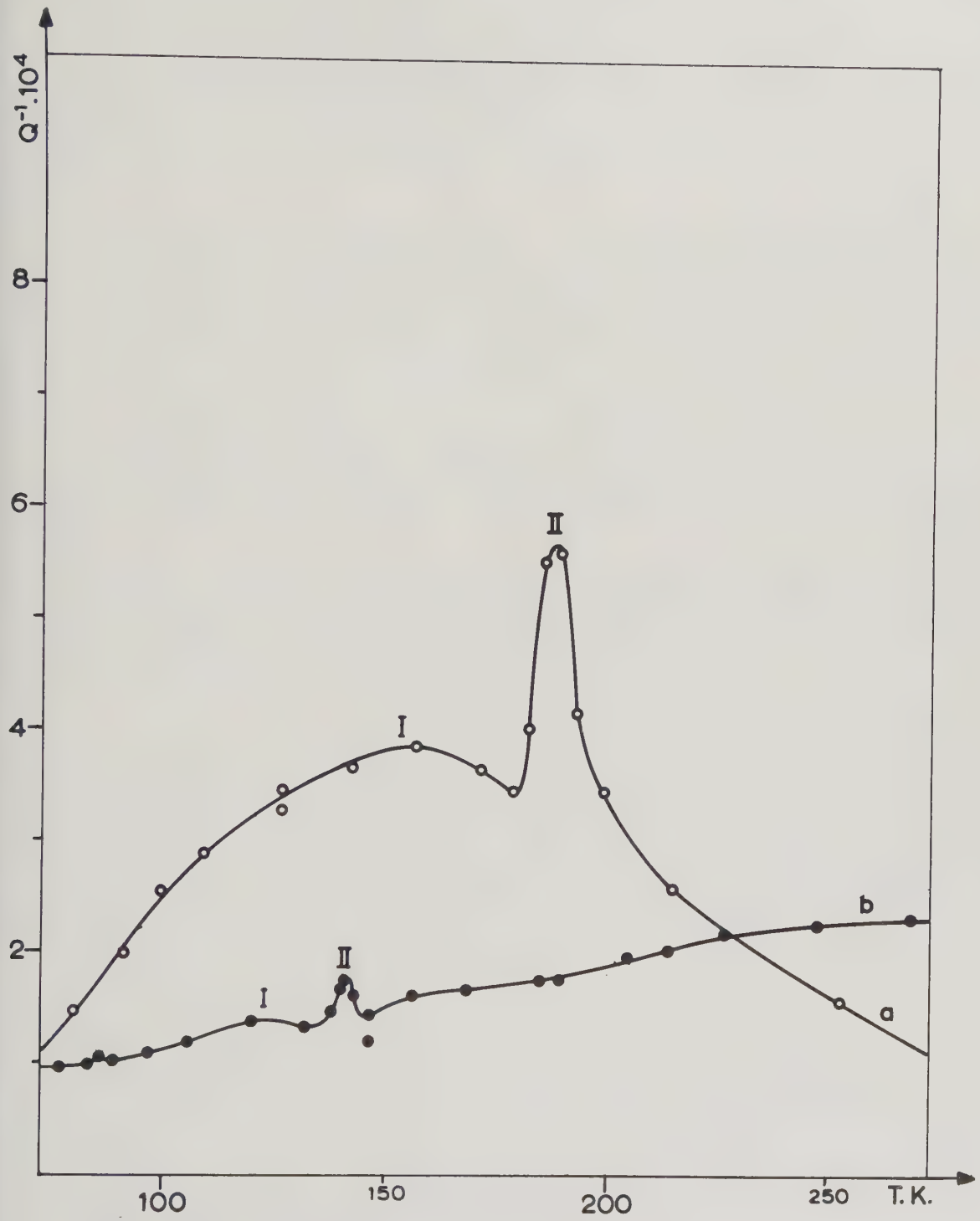


Figure 53

Alliage Fe-Ni de zone fondue:

a) récemment trempé (0,7 cm^3/100g d'hydrogène);

b) vieilli 2 heures à 300 K.

ments de l'alliage Fe-Ni de zone fondue, après trempe à 77 K, et après vieillissement pendant 48 heures à 300 K. En fin chargement, il contient 11,30 cm^3 /100g d'hydrogène. Deux pics apparaissent clairement (fig. 54, courbe a), le premier situé à T_m = 167 K, le second à plus haute température. Cette fois, et contraire - ment à l'alliage Fe-Ni élaboré sous vide, le pic II présente une amplitude inférieure de celle du pic I, précisement à cause de sa faible quantité d' austénite résiduelle.

La densité des dislocations dans l' échantillon considéré dépasse les 10^{12} cm^{-2} , une faible déformation a comme seul effet de créer des vides internes ou des amorces de microfissures, qui doivent constituer pour l'hydrogène des pièges préferentiels. Une grande partie des protons s'accumule sur ces piéges entraînant une baisse de l'amplitude du pic I initialement obtenu.

Nos expériences confirment l'hypothèse précédente (fig. 54, courbe b). Ainsi, après écrouissage de 2%, l'intensité du pic I baisse, il en est de même pour le pic II.

Le pic I étant cette fois suffisamment isolé, nous avons procédé à des cinétiques de fréquence sur un seul et même échantillon, ce qui nous a permis d'éstimer une énergie d'activation du processus correspondant au pic I :

$$\Delta H_I = 10.400 \pm 1.500 \text{ cal/mole}$$

La figure 54, courbes b et c, fait apparaître un déplacement d'environ 15 K pour deux fréquences différentes (120 Hz et 1960 Hz). L'énergie d'activation ci-dessus est proche de celle d'une interaction hydrogène-dislocations dans le fer-α ce qui vérifie notre hypothèse suivant la quelle le pic I serait dû à la présence de l'hydrogène dans la phase martensitique.

Remarque :

La fragilisation d'alliages Fe-Ni par l'hydrogène devient de plus en plus prononcée au fur et à mesure que la concentration du carbone dans ces alliages augmente.

Nos résultats mettent en évidence un réarrangement relativement rapide de l' hydrogène au sein d'un alliage Fe-Ni-C, même à 77 K. Par contre, ils révèlent un réarrangement lent de l'hydrogène dans un alliage Fe-Ni exempt de carbone, même à 300 K.

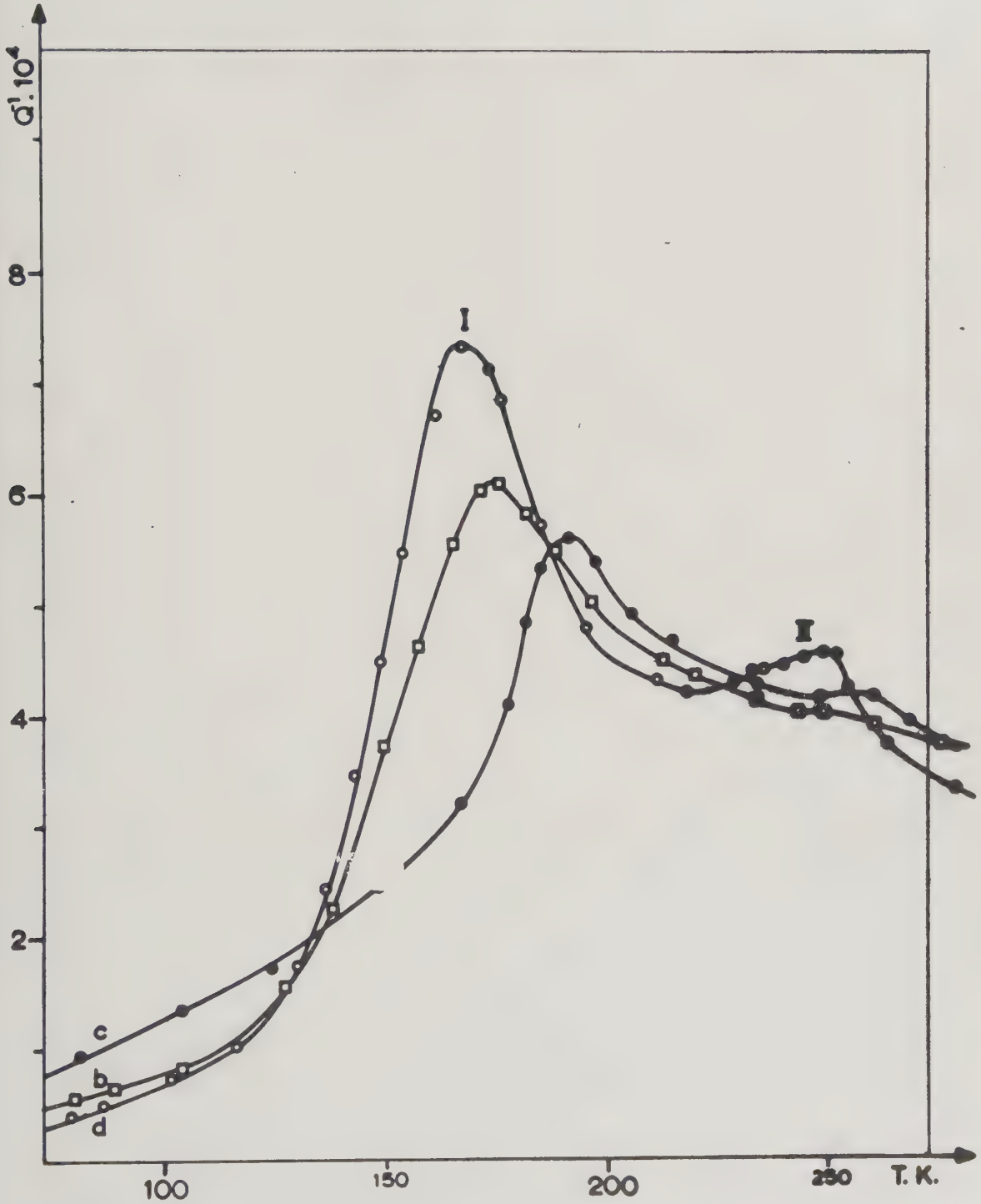


Figure 54

Alliage Fe-Ni de zone fondue

a) trempé à 77 K, vieilli 48 heures à 300 K, chargé en hydrogène;

b) après écrouissage de (a), 2% (120 Hz), première montée;

c) après une seconde montée (1960 Hz).

Les phénomènes observés semblent donc liés à la fragilisation de ces alliages par l'hydrogène, elle-même, à son tour, dépendante de l'aptitude des protons à se réarranger et à se fixer à des endroits énergétiquement favorables au sein de la structure considérée.

CHAPITRE XI

DISCUSSION

L'ensemble de nos résultats ont montré que l'interaction hydrogène-dislocations dans le cas du fer, des aciers, des alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C de structure martensitique lenticulaire présente un temps de relaxation du type [53] (cf III-3) :

$$t = 9\pi R_o^2 \quad x_d \cdot kT \cdot l_o^2 / 16\sqrt{3} \cdot G \cdot b^5 \cdot D$$

$$= KT \cdot R_o^2 \cdot x_d \cdot l_o^2 / D \qquad (14)$$

L'évolution et l'aspect des pics obtenus dans tous les cas confirment la validité de cette relation. Cette dernière suppose une distribution bien définie des longueurs de boucles libres des dislocations; la longueur des boucles est telle que $\rho(l)\, dl$ représente le nombre des boucles libres de dislocations ayant une longueur comprise entre l et l+dl , soit :

$$\Lambda = \int_o^\infty \rho(l)\, dl$$

où Λ est la densité des dislocations, $\rho(l)$ étant la fonction de distribution des arcs libres. COTTRELL [93] a montré que si ε_d est la déformation produite par le déplacement des dislocations, elle s'écrit :

$$\varepsilon_d = \gamma . b . \int_o^\infty \rho(l) . \bar{X}(l) \, . \, dl$$

où $\bar{X}(l)$ est le déplacement moyen d'une boucle de dislocation de longueur l, γ étant un facteur géométrique.

D'après le modèle de SCHOECK, lors de la mise sous contrainte cyclique d'un échantillon, pour qu'un arc de dislocation sur lequel des protons se trouvent contribue à la formation du pic d'écrouissage, il faut que le déplacement maximal X_m dépasse une distance interatomique ou plus exactement, $X_m \geq b$.
Or, pour une contrainte donnée, $\bar{X}$ et par la X_m sont fonction de l. MIODOWNIK et ACHAR [94] ont dernièrement montré que si les boucles libres de dislocations de longueur l sont plus courtes qu'une longueur critique l_c, elles ne contribuent pas à la présence du pic d'écrouissage ; l_c étant donnée par la relation :

$$l_c^2 = \frac{4b^2}{\varepsilon}$$

En considérant $b = 2{,}8.10^{-8}$ cm, valeur généralement admise dans le fer et $\varepsilon_M = 10^{-5}$,

il vient :

$$l_c = 2\,(2{,}8\,.10^{-8})\,.\sqrt{10^5}$$

et $l_c = 1{,}8.10^{-5}$ cm $= 660\ b$

Dans cet ordre d'idées, lorsque la contrainte appliquée σ est inférieure à 10^{-4} G, G étant le module de cisaillement, il est possible de montrer que $X_m < b$ si $l < 200\ b$ [53].

L'hypothèse d'une longueur critique des boucles libres de dislocations semble se justifier expérimentalement ; par exemple. dans le cas d'un acier (§ IX. 3.5), une précipitation partielle du carbone sur les dislocations formées après écrouissage fait disparaître complètement le pic. Ces différentes considérations conduisent à penser que, même lorsque la longueur moyenne des boucles libres $l_o > l_c$, une certaine partie seulement des boucles contribue à la présence du pic. De plus, comme l'hydrogène se place préférentiellement sur des défauts relativement importants, peu mobiles (joints de grains, amas de dislocations, etc) , une faible fraction seulement des protons se trouve sur les dislocations; l'interaction résultante observée provient seulement alors d'une faible partie de la concentration globale de l'hydrogène dans l'échantillon et de certaines boucles libres de dislocations.

Dans un des paragraphes précédents (§ V.3a), nous avons émis l' hypothèse du' une interaction élastique hydrogène-dislocation coin est supérieure à celle hydrogène-dislocation vis et que les pics observés résultent principalement d'une interaction composante coin des dislocations mixtes-hydrogène. Nous allons tenter ici de justifier ce point de vue.

Des expériences de mesure de frottement intérieur sur les métaux de cubes à corps centré écrouis, nous ont montré que deux pics distincts, de type BORDONI, apparaissent [96] ; un premier dû aux dislocations coins P_α , situé à des températures relativement basses, un second P_β , à plus hautes températures, attribué aux dislocations vis [95].

Il est actuellement bien établi que les dislocations coins (config. glissile) dans un métal de structure de cubes à corps centré sont très mobiles même pour des contraintes de l'ordre 10^{-5} G tandis que les dislocation vis sont réarrangées (configuration sessile) et se mettent en mouvement uniquement au voisi-

nage de la limite élastique du métal. D'ailleurs la limite élastique des metaux de cubes à corps centré est généralement attribuée à un changement de configuration des dislocations vis (sessile en glissile).

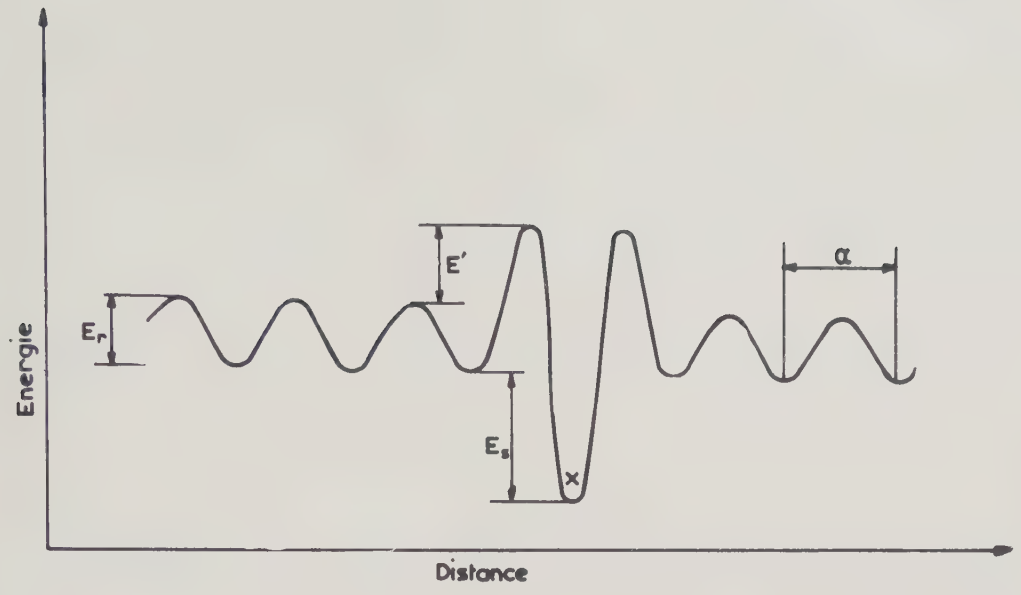
En outre, la présence de l'hydrogène dans les métaux comme le niobium, tantale et vanadium [97] [99] augmente l'intensité du pic P_α et n'a pratiquement aucune influence sur P_β . D'une manière générale, le pic d'écrouissage dû à l' hydrogène apparaît dans la région du pic P_α , de tels métaux.

On doit ajouter que INO et SUGENO [68] ont donné pour l'énergie d'interaction azote-dislocations coins 0,9 eV et pour celle azote-dislocations vis 0,10 eV dans le fer ; une énergie d'interaction largement supérieur avec les dislocations coins.

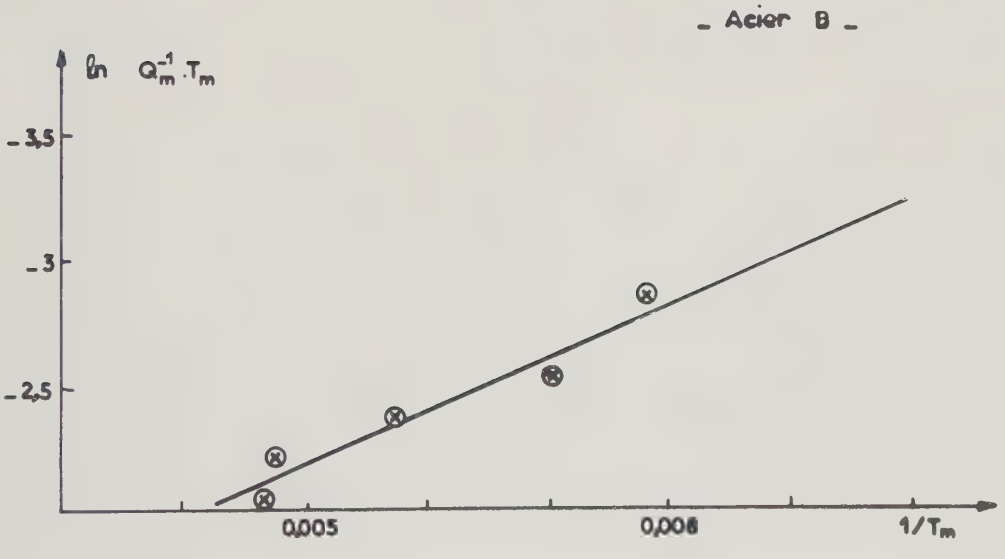
Toutefois , de nombreuses études restent encore à faire afin de prouver définitivement une interaction séparée entre les dislocations vis d'une part et les dislocations coins d'autre part avec l'hydrogène ou les interstitiels en général.

Le temps de relaxation exprimé par la relation (14), dépend d' un facteur difficile à préciser, R_o, correspondant au rayon d'action de la dislocation à l' intérieur duquel, pour l'amplitude considérée, l'interaction hydrogène-dislocation est possible. Nous avons par ailleurs montré que lorsque $r = R_o = a$, l'interaction hydrogène-dislocations peut être considérée comme maximale. En outre, nos résultats ainsi que d'autres obtenus sur notre appareillage [100] et sur un fer pur montrent que le pic d'écrouissage n'apparaît pas immédiatement après chargement, mais seulement après maintien pendant un certain temps, à la température ambiante. GIBALA [55] a procédé à des maintiens de ses échantillons de fer après chargement à des températures comprises entre 60°C et 100°C pour observer le même pic.

Il apparaît donc que la précipitation des protons sur les dislocations n'est pas instantanée ; ils doivent en particulier franchir un certain nombre de barrières avant qu'apparaisse l'interaction maximale. ORIANI [4] a proposé un modèle allant dans ce sens (fig. 55a); nous remarquons sur cette figure que le site de piégeage X est défini par une barrière $E_r + E'$ où E_r est l'énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène dans le réseau parfait du fer. La plupart des auteurs considère $E' = 0$, mais cette hypothèse semble ne pas être confirmée par nos résutlats. Il est même possible que cette barrière ne soit pas unique , mais


Energie
E_r
E'
E_s
x
α
Distance

(a)


- Acier B -
ln $Q_m^{-1} . T_m$
-3,5
-3
-2,5
0,005
0,006
$1/T_m$

(b)

Figure 55

composée d'un certain nombre de barrières de hauteurs croissantes au fur et à mesure que l'on s'approche du corps de la dislocation [94] (corps de la dislocation définie à $\pm$ 2 A° de la dislocation ligne).

Il est intéressant de noter que dans le cas des aciers, et plus particulièrement les aciers vieillis après écrouissage et avant chargement, le pic apparaît immédiatement après chargement. Il est donc probable que la présence du carbone sur les dislocations rend E' nul.

L'intensité du pic d'écrouissage basé sur le modèle de SCHOECK est donné par la relation :

$$Q_m^{-1} = \pi . \gamma . \Lambda . l_o^2 . I_{max}/4 \qquad (16)$$

où I_{max} est l'intégrale de relaxation fonction de $\omega\tau$ et de la distribution des boucles libres $\rho(l)$. Cette équation implique que, pour une fréquence et une distribution des boucles données, l'intensité du maximum du pic n'est pas affectée par la concentration des protons présents sur les dislocations. Néanmoins,le modèle illustré par la relation (16) est valable uniquement dans le cas où toutes les boucles libres de dislocations contribuent à la présence du pic d'écrouissage. Cette hypothèse n'est donc pas valable pour de faibles concentrations en hydrogène.

Nos résultats expérimentaux ont mis en évidence un phénomène de saturation, c'est à dire qu'à partir d'une certaine concentration en hydrogène, la hauteur du pic n'évolue pratiquement pas. La relation précédente est donc seulement valable dans le cas où l'on se trouve dans ce domaine de saturation dans lequel toutes les boucles telles que $l > l_c$ contribuent à la présence du pic. Par ailleurs on a montré [32] que pour des concentrations relativement faibles dans le fer pur il est possible d'envisager une proportionnalité entre la hauteur du pic d'écrouissage et la fraction atomique de l'hydrogène sur les dislocations (cf VII) .

$$Q_m^{-1} = q . x_d$$

avec $x_d << x_{sat}$, x_{sat} représentant la fraction atomique de l'hydrogène au point de saturation.

Nos essais dans le cas du fer pur confirment l'hypothèse suivant laquelle un équilibre simple existe entre l'hydrogène dans le réseau et l'hydrogène sur les dislocations [82]. Toutefois, cette hypothèse n'est plus tout à fait justifiée

dans le cas des aciers; la courbe donnant $\log(Q_m^{-1} \cdot T_m)$ en fonction de $1/T_m$ relative aux résultats de la figure 23 (courbes b et c, etc...) est bien une droite (figure 55b), mais conduit à l'obtention d'une énergie d'activation de diffusion de l'hydrogène E_r de l'ordre de 4.600 ± 400 cal/mole, donc une valeur très supérieures de celles obtenues dans le cas d'un fer pur.

La différence observée pourrait être due à la présence simultanée de l'hydrogène et du carbone sur les boucles de dislocations. Il n'est plus alors possible d'envisager un seul équilibre possible mais au moins deux . En effet, nous avons auparavant admis qu'au voisinage d'une dislocation (cf II-4), existe un équilibre local exprimé par l'équation :

$$x_d = x_r \exp\left(\frac{E_r}{R\,T}\right)$$

Dans le cas d'un acier ou d'un alliage Fe-C, il faut introduire un terme rendant compte d'une interaction anélastique entre les protons et les atomes de carbone au voisinage des dislocations ou introduire un autre équilibre exprimé par

$$x_{dc} = x_r \exp\left(\frac{E_{rc}}{R\,T}\right)$$

où E_{rc} représentant l'énergie de saut du proton depuis le réseau sur une dislocation et au voisinage d'un atome de carbone.

Nous avons par ailleurs admis (cf VIII-4) une migration facile de l' hydrogène le long des boucles libres de dislocations lors de la mise sous sollicitation cyclique d'un échantillon de fer. Cette migration en présence du carbone sur les boucles s'accélère, et reste possible même à 77 K, en l'absence d'une contrainte cyclique [69]. Nos essais ont permis de constater, dans le cas des aciers, que ce réarrangement est irréversible.

YAMAFUJI et BAUER [101] ont montré que le temps de relaxation correspondant à un tel mouvement parallèle à la dislocation ligne est donné par :

$$\tau = \frac{2\,l_o^2}{n^2\,D_p} \qquad (17)$$

où n représente le nombre de points d'ancrage mobiles sur la dislocation, D_p étant le coefficient de diffusion des atomes le long de la dislocation.
Supposons que D_p suive la loi :

$$D_p = D_{p_o} \quad \exp \left(\frac{-E_p}{R\,T} \right)$$

la relation (17) devient alors :

$$\tau = 2\, l_o^2 / n^2 \,.\, D_{p_o} \,.\, \exp \left(\frac{-E_p}{R\,T} \right)$$

En général, $E_p \ll E_r$; en particulier dans le cas de l'hydrogène on peut considérer $E_p < 2.000$ cal/mole, donc une énergie d'activation relativement faible. Le mouvement parallèle ainsi envisagé ne peut être observé à lui seul que seulement lorsque la température est suffisamment basse et la contrainte due aux sollicitations cycliques inférieure à une contrainte critique σ_c , donnée par [101]:

$$\sigma_c = \left[24\, n\, \beta .\, KT/b^2 \,.\, l_o^3 \right]^{1/2}$$

Il faut constater que σ_c dépend de la température ainsi que de la longueur des boucles libres de dislocations.

Dans le cas d'un acier, la redistribution induite sur le corps des dislocations par la mise sous sollicitation cyclique, conduit à une précipitation partuelle des protons sur les points d'ancrage constitués par du carbone (ou de l' azote) et à une diminution de x_d. C'est l'interaction attractive entre l' hydrogène et le carbone qui est responsable d'une telle précipitation [82] .

Nos essais sur les alliages Fe-Ni-C confirment le caractère irréversible de cette interaction qui semble ne pas être une interaction purement élastique. En effet, l'intensité du pic, dû à une interaction carbone-dislocations, découvert dans la martensite récemment trempée [73] [74] est très affectée par la présence de l'hydrogène (cf X-4,1). Plus précisément, nous avons attribué l'apparition de ce pic à la précipitation du carbone libre en solution sur les dislocations mobiles formées après trempe. Soit Q_m^{-1} (t) la hauteur de ce pic qui est , comme l'a montré le paragraphe X - 3 fonction du temps et $Q_{m_o}^{-1}$ sa hauteur initiale. Ces deux grandeurs sont liées par la relation :

$$\frac{Q_{m_o}^{-1}}{Q_m^{-1}(t)} = \frac{1}{1 - x_c\,(t)}$$

x_c (t) représentant la fraction atomique du carbone liée aux dislocations.En pré-

sence de l'hydrogène, $Q_{m_o}^{-1}$ est fortement diminuée même pour des quantités d'hydrogène relativement faibles. En outre, nous avons constaté qu'au sommet du pic et en présence de l'hydrogène, $dQ_m^{-1}(t)/dt$ était plus importante qu'en son absence. Nos résultats confirment une interaction importante entre le carbone et l'hydrogène probablement du même ordre de grandeur sinon plus importante que celle correspondant à l'interaction hydrogène-dislocation.

Dans le cas des structures complexes, bainitique par exemple (cf IX.3.9)comprennant une densité de dislocations de l'ordre 10^{12} cm^{-2} et une concentration en carbone importante, nous avons obtenu des pics très étroits. L'énergie d'activation correspondante à l'interaction hydrogène-dislocations se trouve alors être de l'ordre de 16.000 cal/mole donc pratiquement le double de celle hydrogène-dislocations dans le fer. Pour expliquer ces phénomènes, il faudrait, en effet, envisager une interaction possible non seulement entre l'hydrogène et les dislocations mais aussi entre les dislocations elles-mêmes. INO et SUGENO [68] ont envisagé ce cas afin d'expliquer les énergies d'interaction azote-dislocations relativement importantes obtenues dans le cas de l'azote dissous dans du fer écroui.

Si τ désigne le temps de relaxation du processus global, il s'exprime par la relation :

$$\tau = \alpha / (\Phi . \beta / \lambda^2 - \bar{a})$$

τ et Φ sont des constantes numériques dépendantes de l'état du métal et $\bar{a}$ un gradiant des forces rendant compte de l'interaction dislocations - dislocations. Si $\bar{a} = 0$, τ est du même type que celui proposé par SCHOECK.

Nous avons précédemment montré qu'une comparaison de nos résultats avec celui de GIBALA (cf VIII-3) permettait de déduire une énergie d'activation d'interaction ΔH de l'hydrogène avec les dislocations dans le fer de l'ordre de 8.000 cal/mole.

En supposant que ΔH répond à une équation semblable à celle généralement admise pour une diffusion atomique interstitielle (ici une diffusion perpendiculaire à la dislocation ligne) on peut écrire [103] :

$$\Delta H = R . T_m \ln (\nu / f) + T . S \qquad (18)$$

ΔH est l'énergie d'activation du processus envisagé, T_m est la température du ma-

ximum du pic, ν est la fréquence atomique de l'interstitiel, f est la fréquence de la tension appliquée et S l'entropie d'activation.

STEPHENSON [102] a pu établir que pour les pics de relaxation dus à des interstitiels dans les métaux de cubes à corps centré ou de cubes à faces centrées, ΔH a la forme indiquée par la relation (18) pour une fréquence de 1 Hz environ.

Nous avons modifié la relation donnée par cet auteur en nous référant à une fréquence de 100 Hz. Il vient alors :

$$\Delta H = 56{,}8\ T_m - 145 \text{ cal/môle}$$

Cette relation est en bon accord avec nos résultats. En effet, dans le cas du fer et des aciers, les pics principaux pour des écrouissages supérieurs à 8%, se situent à des températures de l'ordre de 153 K. La relation précédente permet d'obtenir pour $T_m = 153$ K :

$$\Delta H = 8.540 \text{ cal/môle}$$

c'est donc une valeur très proche de celle obtenue expérimentalement. En opérant de même dans le cas d'un alliage Fe-Ni de structure austéno-martensitique , nous obtenons pour le pic attribué à la martensite (c.c.c), $T_m = 165$ K :

$$\Delta H = 9.220 \text{ cal/môle}$$

dans le cas de celui de l'austénite (c.f.c) , $T_m = 225$ K :

$$\Delta H = 12.700 \text{ cal/môle}$$

Nous remarquons ici aussi que ces valeurs sont très proches de celles trouvées expérimentalement.

L'influence de la quantité d'hydrogène sur la forme du pic d'écrouissage a été envisagé dans le paragraphe IX.3.7. Des pics relativement larges ont été obtenus surtout pour des écrouissages supérieurs à 8% dans le cas des aciers; cela pour des quantités ne dépassant pas 4 $cm^3/100$ g d'hydrogène.

Toutefois, même si l'écrouissage est peu important, il est possible d'observer des pics étendus si la quantité d'hydrogène dépasse une concentration critique fonction du taux d'écrouissage de l'acier. Sachant que la largeur du pic dépend de $\rho(l)$ et par là de la distribution des longueurs de boucles libres des dislocations, l'introduction d'hydrogène d'une manière réversible permet alors de déterminer cette distribution. On peut même envisager qu'ainsi il est peut-être possible de déterminer le degré de fragilisation du métal, liée précisement à la distribution des défauts au sein du matériau.

CONCLUSION GENERALE

La première conséquence de ce travail a été la réalisation d'un appareil automatisé de mesure du frottement intérieur adapté à l'étude des pics de relaxation apparaissant à basse température, dans le fer, les aciers, les alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C de structure martensitique en présence d'hydrogène. Les caracté - ristiques de cet appareil (faible bruit de fond, haute sensibilité) ont permis une étude quantitative des phénomènes mis en évidence.

La présence simultanée de l'hydrogène et des dislocations au sein des matériaux cités ci-dessus, conduit à l'apparition de pics de frottement intérieur (pics de relaxation). Une étude systématique de ces pics a montré que ces derniers sont dûs à une interaction boucles libres de dislocations-protons. Le mécanisme de cette interaction responsable de l'apparition de ces pics a comme origine le mouvement des dislocations ancrées par l'hydrogène et non pas la réorientation des protons sur ces mêmes dislocations. Lors de la mise en sollicitation cyclique d'un échantillon deux mouvements des protons situés sur une dislocation sont possibles :

a) un mouvement perpendiculaire à la dislocation ligne, responsable de la relaxation élastique et de l'apparition du pic d'écrouissage ;
b) un mouvement parallèle entraînant un réarrangement des protons sur les dislocations vers leurs points d'ancrage immobiles, principalement formés par des atomes de carbone ou amas d'atomes.

Le pic de frottement intérieur dû à l'hydrogène dans un fer écroui révèle que le temps de relaxation au sommet du pic est conforme à la théorie de SCHÖECK et qu'il est de la forme :

$$\tau = K.\ T_m\ .\ x_d.\ l_o^2\ .\ \exp.\ \frac{-E_r}{R\ T_m}$$

L'évolution du maximum du pic après vieillissement à 300 K est relativement lente et permet de déduire l'énergie d'activation de diffusion du proton dans le réseau du fer-α, E_r, qui semble être de l'ordre de :

$$E_r = 0{,}09\ eV$$

La largeur à mi-hauteur des pics expérimentaux obtenus est supérieure à celle du pic théorique; Ces pics peuvent être décrits par une distribution gaussien-

ne des logarithmes du temps de relaxation correspondante à une distribution similaire de carrés des longueurs de boucles des dislocations libres.

Nous avons pu déterminer l'énergie de liaison hydrogène-dislocations dans le fer-α , E_s, qui se confirme être de l'ordre de :

$$E_s^{\alpha} = 0,25 \text{ eV}$$

l'énergie d'activation du processus d'interaction hydrogène-dislocations, ΔH^{α} étant de 0,33 eV.

L'étude systématique d'un acier à 0,19% de carbone nous a permis de déduire que seules les boucles libres des dislocations interéagissent avec l'hydrogène. Le pic correspondant ne peut pas, en général, être décrit par une seule distribution gaussienne des logarithmes du temps de relaxation comme dans le cas du fer, mais au moins par deux.

Nos essais montrent que la présence du carbone sur les dislocations favorise le réarrangement des protons, qui peuvent ainsi migrer, même à 77 K, le long des boucles libres vers des points énergétiquement plus favorables , principalement constitués par des amas d'atomes de carbone. A 300 K, l'hydrogène se localise sur les défauts relativement importants (amas de dislocations, amorces de microfissures, etc...) ou au voisingage des précipités de carbure conduisant ainsi à une disparition rapide des pics. D'une manière générale, le carbone inhibe l'interaction hydrogène-dislocations car il diminue la mobilité des dislocations et contribue à un réarrangement des protons parallèlement aux lignes de dislocations.

L'énergie d'activation de l'interaction hydrogène - dislocations dans les aciers semble être de la même importance que celle obtenue dans le fer, toutefois légèrement supérieure ($\Delta H = 0,4$ eV).

L'introduction d'hydrogène en quantités relativement importantes dans les aciers (supérieures à environ 4 $cm^3/100$ g), entraîne la formation des nouveaux défauts, surtout dans le cas d'écrouissages faibles. Au contraire, pour de faibles quantités (inférieures à 2 $cm^3/100$ g), l'introduction est réversible, et les résultats obtenus sont reproductibles. Un phénomène de saturation apparaît à partir d'une quantité d'hydrogène critique fonction du taux d'écrouissage du matériau.

Les alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C que nous avons étudié, se transforment en martensite à basse température. Notre appareillage a permis de suivre au cours d'un

refroidissement, l'influence de la transformation martensitique sur le frotte - ment intérieur de ces alliages et de constater que la formation des plaquettes de martensite est accompagée d'une onde acoustique conduisant à l'autoexcitation des échantillons. En outre, nous avons donné, et cela, a notre connaissance, pour la première fois un nouveau moyen permettant de déterminer le point M_s de ces alliages avec une très grande précision.

Cette méthode consiste à refroidir, à une certaine vitesse, les éprouvettes de l'alliage considéré ; au moment où ces dernières se mettent à vibrer spontanément, on se trouve en présence du début de la transformation qui peut ainsi être déterminée à ± 1 K.

La martensite récemment trempée à 77 K, comprend une densité de dislocations importante ; la plupart de ces dislocations ne peuvent pas être ou ne sont pas réarrangées à cette température. De même, le carbone dans le cas de l' alliage Fe-Ni-C, est moins soluble dans la martensite que dans l'austénite; il aura donc tendance à précipiter au cours d'une montée en température. Notre étude révèle une précipitation à basse température du carbone sur les dislocations mobiles.Ce phénomène conduit à l'apparition d'un pic de frottement intérieur dû aux sauts du type SNÖEK des atomes de carbone dans le champ de contraintes des dislocations mobiles.

En présence d'hydrogène, la hauteur de ce pic est fortement réduite;deux hypothèses sont à retenir en ce qui concerne l'effet de cette introduction.

1°) L'interaction observée étant due aux dislocations mobiles et au carbone, l'hydrogène retarde la relaxation des contraintes internes, et par là, diminue l' intensité du pic observé.

2°) Il est possible qu'une interaction, d'un type donné, existe entre le carbone et l'hydrogène, qui, de ce fait, peut former un complexe qui lui à son tour, précipite sur les dislocations.

La présence d'hydrogène dans un alliage Fe-Ni excempt de carbone récemment trempé permet de déduire que les protons interéagissent fortement , aussi bien avec les boucles des dislocations libres qu'avec les dislocations mobiles. L'interaction de l'hydrogène avec les dislocations mobiles est du même type que celle du carbone avec les dislocations mobiles qui conduit à l'apparition d'un grand nombre de pics instables et irréversibles.

L'hydrogène dans l'alliage Fe-Ni, vieilli après trempe, présente un spectre de

frottement intérieur composé de deux pics bien distincts; une étude systématique de ceux-ci nous a permis de conclure que le premier serait dû à une interaction hydrogène-dislocations dans la martensite et le second à une interaction hydrogène-dislocations dans l'austénite résiduelle.

Les énergies d'activation ainsi que les températures des maxima des pics sont en bon accord avec ces hypothèses. En particulier, nous trouvons que l'énergie d'activation du processus d'interaction hydrogène-dislocations dans l'austénite ΔH^{γ} est de :

$$\Delta H^{\gamma} = 0,6 \text{ eV}$$

Ceci nous a permis de déduire l'énergie de liaison protons-dislocations dans l'austenite E_s^{γ} :

$$E_s^{\gamma} = 0,16 \text{ eV}$$

La valeur ainsi obtenue confirme l'hypothèse avancée par PETERSON , GIBALA et TROIANO, suivant laquelle l'énergie de liaison protons-dislocations dans une phase γ est inférieure à l'énergie correspondante dans la phase α.
L'ensemble des résultats obtenus doit être lié, dans une certaine mesure, à la fragilisation du fer et de ses alliages par l'hydrogène. En effet, le fer pur ainsi que l'alliage Fe-Ni présentent un degré de fragilisation par l' hydrogène très inférieur à celui des aciers ou des alliages Fe-Ni-C.

Nous pensons que l'extrême mobilité constatée, dans nos essais, pour le réarrangement de l'hydrogène dans les aciers et les alliages Fe-Ni-C par opposition à son comportement dans le fer et l'alliage Fe-Ni (durée de réarrangement pouvant demander plusieurs jours) est en rélation avec cette fragilisation et nous proposons finalement que les caractéristiques du pic d'écrouissage dans les aciers peuvent rendre compte du degré de fragilisation par l'hydrogène.

Nous souhaitons que l'ensemble de ces nouveaux résultats qui ont été longuement discutés avec la quasi totalité des specialistes étrangers dans le cadre du congrés sur l' "Hydrogène dans les Métaux" (28/05/72 - 06/72) puissent apporter de nouveaux élements de compréhension du comportement de l'hydrogène dans les métaux à base de fer.

composée d'un certain nombre de barrières de hauteurs croissantes au fur et mesure que l'on s'approche du corps de la dislocation [94] (corps de la dislocation définie à $\pm$ 2 A° de la dislocation ligne).

Il est intéressant de noter que dans le cas des aciers, et plus particulièrement les aciers vieillis après écrouissage et avant chargement, le pic apparaît immédiatement après chargement. Il est donc probable que la présence du carbone sur les dislocations rend E' nul.

L'intensité du pic d'écrouissage basé sur le modèle de SCHOECK est donnée par la relation :

$$Q_m^{-1} = \pi . \gamma . \Lambda . l_o^2 . I_{max}/4 \qquad (16$$

où I_{max} est l'intégrale de relaxation fonction de $\omega\tau$ et de la distribution des boucles libres $\rho(l)$. Cette équation implique que, pour une fréquence et une distribution des boucles données, l'intensité du maximum du pic n'est pas affectée par la concentration des protons présents sur les dislocations. Néanmoins, le modèle illustré par la relation (16) est valable uniquement dans le cas où toutes les boucles libres de dislocations contribuent à la présence du pic d'écrouissage. Cette hypothèse n'est donc pas valable pour de faibles concentrations en hydrogène.

Nos résultats expérimentaux ont mis en évidence un phénomène de saturation, c'est à dire qu'à partir d'une certaine concentration en hydrogène, la hauteur du pic n'évolue pratiquement pas. La relation précédente est donc seulement valable dans le cas où l'on se trouve dans ce domaine de saturation dans lequel toutes les boucles telles que $l > l_c$ contribuent à la présence du pic. Par contre on a montré [32] que pour des concentrations relativement faibles dans le fer il est possible d'envisager une proportionnalité entre la hauteur du pic d'écrouissage et la fraction atomique de l'hydrogène sur les dislocations (cf VII

$$Q_m^{-1} = q . x_d$$

avec $x_d << x_{sat}$, x_{sat} représentant la fraction atomique de l'hydrogène au point de saturation.

Nos essais dans le cas du fer pur confirment l'hypothèse suivant laquelle un équilibre simple existe entre l'hydrogène dans le réseau et l'hydrogène sur les dislocations [82]. Toutefois, cette hypothèse n'est plus tout à fait justifiée

dans le cas des aciers; la courbe donnant $\log(Q_m^{-1} \cdot T_m)$ en fonction de $1/T_m$ rel
tive aux résultats de la figure 23 (courbes b et c, etc...) est bien une droi
(figure 55b), mais conduit à l'obtention d'une énergie d'activation de diffusi
de l'hydrogène E_r de l'ordre de 4.600 ± 400 cal/mole, donc une valeur très sup
rieures de celles obtenues dans le cas d'un fer pur.

La différence observée pourrait être due à la présence simultanée de l'hy
rogène et du carbone sur les boucles de dislocations. Il n'est plus alors possi
le d'envisager un seul équilibre possible mais au moins deux . En effet, no
avons auparavant admis qu'au voisinage d'une dislocation (cf II-4), existe
équilibre local exprimé par l'équation :

$$x_d = x_r \exp\left(\frac{E_r}{R\,T}\right)$$

Dans le cas d'un acier ou d'un alliage Fe-C, il faut introduire un terme renda
compte d'une interaction anélastique entre les protons et les atomes de carbo
au voisinage des dislocations ou introduire un autre équilibre exprimé par

$$x_{dc} = x_r \exp\left(\frac{E_{rc}}{R\,T}\right)$$

où E_{rc} représentant l'énergie de saut du proton depuis le réseau sur une disl
cation et au voisinage d'un atome de carbone.

Nous avons par ailleurs admis (cf VIII-4) une migration facile de l' hydr
gène le long des boucles libres de dislocations lors de la mise sous sollicita
tion cyclique d'un échantillon de fer. Cette migration en présence du carbone
les boucles s'accélère, et reste possible même à 77 K, en l'absence d'une cor
rainte cyclique [69]. Nos essais ont permis de constater, dans le cas des acie
que ce réarrangement est irréversible.

YAMAFUJI et BAUER [101] ont montré que le temps de relaxation correspo
dant à un tel mouvement parallèle à la dislocation ligne est donné par :

$$\tau = \frac{2\,l_o^2}{n^2\,D_p} \qquad (17)$$

où n représente le nombre de points d'ancrage mobiles sur la dislocation, D_p ét
le coefficient de diffusion des atomes le long de la dislocation.
Supposons que D_p suive la loi :

$$D_p = D_{p_o} \quad \exp \left(\frac{-E_p}{R\,T} \right)$$

la relation (17) devient alors :

$$\tau = 2\, l_o^2 / n^2 \,.\, D_{p_o} \,.\, \exp \left(\frac{-E_p}{R\,T} \right)$$

En général, $E_p \ll E_r$; en particulier dans le cas de l'hydrogène on peut c sidérer $E_p < 2.000$ cal/mole, donc une énergie d'activation relativement faible. Le mouvement parallèle ainsi envisagé ne peut être observé à lui seul que seul ment lorsque la température est suffisamment basse et la contrainte due aux so licitations cycliques inférieure à une contrainte critique σ_c , donnée par [10

$$\sigma_c = \left[24\, n\, \beta .\, KT/b^2 \,.\, l_o^3 \right]^{1/2}$$

Il faut constater que σ_c dépend de la température ainsi que de la longueur d boucles libres de dislocations.

Dans le cas d'un acier, la redistribution induite sur le corps des disloc tions par la mise sous sollicitation cyclique, conduit à une précipitation pa tuelle des protons sur les points d'ancrage constitués par du carbone (ou de azote) et à une diminution de x_d. C'est l'interaction attractive entre l' hydr gène et le carbone qui est responsable d'une telle précipitation [82] .

Nos essais sur les alliages Fe-Ni-C confirment le caractère irréversible cette interaction qui semble ne pas être une interaction purement élastique. En effet, l'intensité du pic, dû à une interaction carbone-dislocations, déco vert dans la martensite récemment trempée [73] [74] est très affectée par la p sence de l'hydrogène (cf X-4,1). Plus précisément, nous avons attribué l'appar tion de ce pic à la précipitation du carbone libre en solution sur les disloca tions mobiles formées après trempe. Soit Q_m^{-1} (t) la hauteur de ce pic qui est comme l'a montré le paragraphe X - 3 fonction du temps et $Q_{m_o}^{-1}$ sa hauteur initi le. Ces deux grandeurs sont liées par la relation :

$$\frac{Q_{m_o}^{-1}}{Q_m^{-1}(t)} = \frac{1}{1 - x_c\ (t)}$$

x_c (t) représentant la fraction atomique du carbone liée aux dislocations. En p

sence de l'hydrogène, $Q_{m_o}^{-1}$ est fortement diminuée même pour des quantités d'h
rogène relativement faibles. En outre, nous avons constaté qu'au sommet du

et en présence de l'hydrogène, $dQ_m^{-1}(t)/dt$ était plus importante qu'en son
sence. Nos résultats confirment une interaction importante entre le carbone e
hydrogène probablement du même ordre de grandeur sinon plus importante que ce
correspondant à l'interaction hydrogène-dislocation.

Dans le cas des structures complexes, bainitique par exemple (cf IX.3.9)
prennant une densité de dislocations de l'ordre 10^{12} cm^{-2} et une concentration
carbone importante, nous avons obtenu des pics très étroits. L'énergie d'acti
tion correspondante à l'interaction hydrogène-dislocations se trouve alors ê
de l'ordre de 16.000 cal/mole donc pratiquement le double de celle hydrogène-
locations dans le fer. Pour expliquer ces phénomènes, il faudrait, en effet,
visager une interaction possible non seulement entre l'hydrogène et les dislo
tions mais aussi entre les dislocations elles-mêmes. INO et SUGENO [68] ont
visagé ce cas afin d'expliquer les énergies d'interaction azote-dislocations
lativement importantes obtenues dans le cas de l'azote dissous dans du fer é
roui.

Si τ désigne le temps de relaxation du processus global, il s'exprime
la relation :

$$\tau = \alpha / (\Phi . \beta / l^2 - \bar{a})$$

τ et Φ sont des constantes numériques dépendantes de l'état du métal et $\bar{a}$ un
diant des forces rendant compte de l'interaction dislocations - dislocations
$\bar{a} = 0$, τ est du même type que celui proposé par SCHOECK.

Nous avons précédemment montré qu'une comparaison de nos résultats avec
lui de GIBALA (cf VIII-3) permettait de déduire une énergie d'activation d'in
action ΔH de l'hydrogène avec les dislocations dans le fer de l'ordre de 8.
cal/mole.

En supposant que ΔH répond à une équation semblable à celle généralement
mise pour une diffusion atomique interstitielle (ici une diffusion perpendicu
re à la dislocation ligne) on peut écrire [103] :

$$\Delta H = R . T_m \ln (\nu / f) + T . S \qquad (18)$$

ΔH est l'énergie d'activation du processus envisagé, T_m est la température du

ximum du pic, ν est la fréquence atomique de l'interstitiel, f est la fréque de la tension appliquée et S l'entropie d'activation.

STEPHENSON [102] a pu établir que pour les pics de relaxation dus à des terstitiels dans les métaux de cubes à corps centré ou de cubes à faces centr ΔH a la forme indiquée par la relation (18) pour une fréquence de 1 Hz enviro

Nous avons modifié la relation donnée par cet auteur en nous référant à fréquence de 100 Hz. Il vient alors :

$$\Delta H = 56{,}8\ T_m - 145 \text{ cal/môle}$$

Cette relation est en bon accord avec nos résultats. En effet, dans le du fer et des aciers, les pics principaux pour des écrouissages supérieurs à 8 se situent à des températures de l'ordre de 153 K. La relation précédente per d'obtenir pour $T_m = 153$ K :

$$\Delta H = 8.540 \text{ cal/môle}$$

c'est donc une valeur très proche de celle obtenue expérimentalement. En opér de même dans le cas d'un alliage Fe-Ni de structure austéno-martensitique , n obtenons pour le pic attribué à la martensite (c.c.c), $T_m = 165$ K :

$$\Delta H = 9.220 \text{ cal/môle}$$

dans le cas de celui de l'austénite (c.f.c) , $T_m = 225$ K :

$$\Delta H = 12.700 \text{ cal/môle}$$

Nous remarquons ici aussi que ces valeurs sont très proches de celles trouv expérimentalement.

L'influence de la quantité d'hydrogène sur la forme du pic d'écrouissage été envisagé dans le paragraphe IX.3.7. Des pics relativement larges ont été tenus surtout pour des écrouissages supérieurs à 8% dans le cas des aciers; c pour des quantités ne dépassant pas 4 $cm^3/100$ g d'hydrogène.

Toutefois, même si l'écrouissage est peu important, il est possible d'obs ver des pics étendus si la quantité d'hydrogène dépasse une concentration cri que fonction du taux d'écrouissage de l'acier. Sachant que la largeur du pic pend de $\rho(1)$ et par là de la distribution des longueurs de boucles libres dislocations, l'introduction d'hydrogène d'une manière réversible permet al de déterminer cette distribution. On peut même envisager qu'ainsi il est pe être possible de déterminer le degré de fragilisation du métal, liée précisem à la distribution des défauts au sein du matériau.

CONCLUSION GENERALE

La première conséquence de ce travail a été la réalisation d'un appareil au
tomatisé de mesure du frottement intérieur adapté à l'étude des pics de relaxa
tion apparaissant à basse température, dans le fer, les aciers, les alliages Fe
Ni et Fe-Ni-C de structure martensitique en présence d'hydrogène. Les caracté
ristiques de cet appareil (faible bruit de fond, haute sensibilité) ont permi
une étude quantitative des phénomènes mis en évidence.

La présence simultanée de l'hydrogène et des dislocations au sein des maté
riaux cités ci-dessus, conduit à l'apparition de pics de frottement intérieu
(pics de relaxation). Une étude systématique de ces pics a montré que ces derni
ers sont dûs à une interaction boucles libres de dislocations-protons. Le méca
nisme de cette interaction responsable de l'apparition de ces pics a comme ori
gine le mouvement des dislocations ancrées par l'hydrogène et non pas la réori
entation des protons sur ces mêmes dislocations. Lors de la mise en sollicitatio
cyclique d'un échantillon deux mouvements des protons situés sur une dislocatio
sont possibles :

a) un mouvement perpendiculaire à la dislocation ligne, responsable de l
relaxation élastique et de l'apparition du pic d'écrouissage ;
b) un mouvement parallèle entraînant un réarrangement des protons sur le
dislocations vers leurs points d'ancrage immobiles, principalement for
més par des atomes de carbone ou amas d'atomes.

Le pic de frottement intérieur dû à l'hydrogène dans un fer écroui révèl
que le temps de relaxation au sommet du pic est conforme à la théorie de SCHÖEC
et qu'il est de la forme :

$$\tau = K.\ T_m\ .\ x_d.\ l_o^2\ .\ \exp.\ \frac{-E_r}{R\ T_m}$$

L'évolution du maximum du pic après vieillissement à 300 K est relativemen
lente et permet de déduire l'énergie d'activation de diffusion du proton dans l
réseau du fer-α, E_r, qui semble être de l'ordre de :

$$E_r = 0{,}09\ eV$$

La largeur à mi-hauteur des pics expérimentaux obtenus est supérieure à cel
le du pic théorique; Ces pics peuvent être décrits par une distribution gaussie

ne des logarithmes du temps de relaxation correspondante à une distribution s
milaire de carrés des longueurs de boucles des dislocations libres.

Nous avons pu déterminer l'énergie de liaison hydrogène-dislocations dans
fer-α , E_s, qui se confirme être de l'ordre de :

$$E_s^{\alpha} = 0,25 \text{ eV}$$

l'énergie d'activation du processus d'interaction hydrogène-dislocations, ΔH^{α} ét
de 0,33 eV.

L'étude systématique d'un acier à 0,19% de carbone nous a permis de dédui
que seules les boucles libres des dislocations interéagissent avec l'hydrogèn
Le pic correspondant ne peut pas, en général, être décrit par une seule distr
bution gaussienne des logarithmes du temps de relaxation comme dans le cas
fer, mais au moins par deux.

Nos essais montrent que la présence du carbone sur les dislocations favor
le réarrangement des protons, qui peuvent ainsi migrer, même à 77 K, le long d
boucles libres vers des points énergétiquement plus favorables , principaleme
constitués par des amas d'atomes de carbone. A 300 K, l'hydrogène se localise s
les défauts relativement importants (amas de dislocations, amorces de microfis
sures, etc...) ou au voisingage des précipités de carbure conduisant ainsi à u
disparition rapide des pics. D'une manière générale, le carbone inhibe l'inte
action hydrogène-dislocations car il diminue la mobilité des dislocations et co
tribue à un réarrangement des protons parallèlement aux lignes de dislocations

L'énergie d'activation de l'interaction hydrogène - dislocations dans l
aciers semble être de la même importance que celle obtenue dans le fer, toutefo
légèrement supérieure ($\Delta H = 0,4$ eV).

L'introduction d'hydrogène en quantités relativement importantes dans l
aciers (supérieures à environ 4 $cm^3/100$ g), entraîne la formation des nouvea
défauts, surtout dans le cas d'écrouissages faibles. Au contraire, pour de fai
les quantités (inférieures à 2 $cm^3/100$ g), l'introduction est réversible, et l
résultats obtenus sont reproductibles. Un phénomène de saturation apparaît à p
tir d'une quantité d'hydrogène critique fonction du taux d'écrouissage du mat
riau.

Les alliages Fe-Ni et Fe-Ni-C que nous avons étudié, se transforment en m
tensite à basse température. Notre appareillage a permis de suivre au cours d'

refroidissement, l'influence de la transformation martensitique sur le frotte ment intérieur de ces alliages et de constater que la formation des plaquettes martensite est accompagée d'une onde acoustique conduisant à l'autoexcitation d échantillons. En outre, nous avons donné, et cela, a notre connaissance, pour l première fois un nouveau moyen permettant de déterminer le point M_s de ces all ages avec une très grande précision.

Cette méthode consiste à refroidir, à une certaine vitesse, les éprouvette de l'alliage considéré ; au moment où ces dernières se mettent à vibrer sponta nément, on se trouve en présence du début de la transformation qui peut ains être déterminée à $\pm$ 1 K.

La martensite récemment trempée à 77 K, comprend une densité de dislocatio importante ; la plupart de ces dislocations ne peuvent pas être ou ne sont pa réarrangées à cette température. De même, le carbone dans le cas de l' alliag Fe-Ni-C, est moins soluble dans la martensite que dans l'austénite; il aura don tendance à précipiter au cours d'une montée en température. Notre étude révèl une précipitation à basse température du carbone sur les dislocations mobiles.C phénomène conduit à l'apparition d'un pic de frottement intérieur dû aux sauts type SNÖEK des atomes de carbone dans le champ de contraintes des dislocatio mobiles.

En présence d'hydrogène, la hauteur de ce pic est fortement réduite;deux h pothèses sont à retenir en ce qui concerne l'effet de cette introduction.

1°) L'interaction observée étant due aux dislocations mobiles et au carbon l'hydrogène retarde la relaxation des contraintes internes, et par là, diminue intensité du pic observé.

2°) Il est possible qu'une interaction, d'un type donné, existe entre l carbone et l'hydrogène, qui, de ce fait, peut former un complexe qui lui à so tour, précipite sur les dislocations.

La présence d'hydrogène dans un alliage Fe-Ni excempt de carbone récemmen trempé permet de déduire que les protons interéagissent fortement , aussi bie avec les boucles des dislocations libres qu'avec les dislocations mobiles. L'in teraction de l'hydrogène avec les dislocations mobiles est du même type que cel le du carbone avec les dislocations mobiles qui conduit à l'apparition d'un gra nombre de pics instables et irréversibles.

L'hydrogène dans l'alliage Fe-Ni, vieilli après trempe, présente un spectre

frottement intérieur composé de deux pics bien distincts; une étude systématique de ceux-ci nous a permis de conclure que le premier serait dû à une interaction hydrogène-dislocations dans la martensite et le second à une interaction hydrogène-dislocations dans l'austénite résiduelle.

Les énergies d'activation ainsi que les températures des maxima des pics sont en bon accord avec ces hypothèses. En particulier, nous trouvons que l'énergie d'activation du processus d'interaction hydrogène-dislocations dans l'austénite ΔH^{γ} est de :

$$\Delta H^{\gamma} = 0{,}6 \text{ eV}$$

Ceci nous a permis de déduire l'énergie de liaison protons-dislocations dans l'austenite E_s^{γ} :

$$E_s^{\gamma} = 0{,}16 \text{ eV}$$

La valeur ainsi obtenue confirme l'hypothèse avancée par PETERSON , GIBALA et TROIANO, suivant laquelle l'énergie de liaison protons-dislocations dans une phase γ est inférieure à l'énergie correspondante dans la phase α.
L'ensemble des résultats obtenus doit être lié, dans une certaine mesure, à la fragilisation du fer et de ses alliages par l'hydrogène. En effet, le fer pur ainsi que l'alliage Fe-Ni présentent un degré de fragilisation par l' hydrogène très inférieur à celui des aciers ou des alliages Fe-Ni-C.

Nous pensons que l'extrême mobilité constatée, dans nos essais, pour le réarrangement de l'hydrogène dans les aciers et les alliages Fe-Ni-C par opposition à son comportement dans le fer et l'alliage Fe-Ni (durée de réarrangement pouvant demander plusieurs jours) est en rélation avec cette fragilisation et nous proposons finalement que les caractéristiques du pic d'écrouissage dans les aciers peuvent rendre compte du degré de fragilisation par l'hydrogène.

Nous souhaitons que l'ensemble de ces nouveaux résultats qui ont été longuement discutés avec la quasi totalité des specialistes étrangers dans le cadre du congrés sur l' "Hydrogène dans leès Métaux" (28/05/72 - 06/72) puissent apporter de nouveaux élements de compréhension du comportement de l'hydrogène dans les métaux à base de fer.

frottement intérieur composé de deux pics bien distincts; une étude systématique de ceux-ci nous a permis de conclure que le premier serait dû à une interaction hydrogène-dislocations dans la martensite et le second à une interaction hydrogène-dislocations dans l'austénite résiduelle.

Les énergies d'activation ainsi que les températures des maxima des pics sont en bon accord avec ces hypothèses. En particulier, nous trouvons que l'énergie d'activation du processus d'interaction hydrogène-dislocations dans l'austénite ΔH^{γ} est de :

$$\Delta H^{\gamma} = 0,6 \text{ eV}$$

Ceci nous a permis de déduire l'énergie de liaison protons-dislocations dans l'austenite E_s^{γ} :

$$E_s^{\gamma} = 0,16 \text{ eV}$$

La valeur ainsi obtenue confirme l'hypothèse avancée par PETERSON , GIBALA et TROIANO, suivant laquelle l'énergie de liaison protons-dislocations dans une phase γ est inférieure à l'énergie correspondante dans la phase α.
L'ensemble des résultats obtenus doit être lié, dans une certaine mesure, à la fragilisation du fer et de ses alliages par l'hydrogène. En effet, le fer pur ainsi que l'alliage Fe-Ni présentent un degré de fragilisation par l' hydrogène très inférieur à celui des aciers ou des alliages Fe-Ni-C.

Nous pensons que l'extrême mobilité constatée, dans nos essais, pour le réarrangement de l'hydrogène dans les aciers et les alliages Fe-Ni-C par opposition à son comportement dans le fer et l'alliage Fe-Ni (durée de réarrangement pouvant demander plusieurs jours) est en rélation avec cette fragilisation et nous proposons finalement que les caractéristiques du pic d'écrouissage dans les aciers peuvent rendre compte du degré de fragilisation par l'hydrogène.

Nous souhaitons que l'ensemble de ces nouveaux résultats qui ont été longuement discutés avec la quasi totalité des specialistes étrangers dans le cadre du congrés sur l' "Hydrogène dans les Métaux" (28/05/72 - 06/72) puissent apporter de nouveaux élements de compréhension du comportement de l'hydrogène dans les métaux à base de fer.

BIBLIOGRAPHIE

1- J. COURBON

Vibrations des Poutres, An. Inst. Techn. T.P. - N° 262, Octobre 1969

2- D. H. NIBLETT and J. WILKS

Advances in Physics, Vol. 9, Jan. 1960

3- C. ZENER, W. OTIS and R. NUCKOLLS

Physics Rev., Vol. 53, 1 janv. 1938

4- R. A. ORIANI

Trans. Met. Soc. AIME 236, 1368 (1966)

5- W. R. HELLER

Acta Met. Vol. 9, p. 600, June 1961

6- J. D. FAST

Metaux - corrosion 435 et 436 (1961) 383 et 431

7- R. BECKER, KORNETZKI

Zeit Physik 88 (1934) 634

8- A. GRAMATO, K. J. LUCKE

Appl. Phys. 27 (1956) 583

9- C. M. ZENER

Elasticité et anélasticité des Métaux. Dunod, Paris (1955)

10- A.D. McQUILLAN, C.E. ELLS, N. PESSALL, A.P. BENNETT, J. BASTERFIELS, A. D. WALLBANK

"The solution of hydrogen in body-centered-cubic metals" (1964)

11- J. L. SNÖEK

Physica VII (7) p. 711-733 (1941)

12- W. KÖSTER, L. BANGERT et R. HAHN
Arch. Eisenhûttenw. 25, 569 (1954)

13- P. G. BORDONI

Métaux - Corrosion 427 (1961) 100

14- A. SEEGER

Phil. Mag.1 , 651 (1956)

15- W. J. BAXTER, J. WILKS

Act. Met., 11 (1963) 370

16- P. BASTIEN

VIII Coll. Métall. INSIN Cadarache p.1 (1964)

17- P. A. ORIANI
Hydrogen in metal, United Steel Corp. (1970)

18- K. H. LIEBER and H. WITTE
Z. Für Electrochemie, 61, 367 (1957)

19- A. D. McQUILLAN, C. E. ELLS, N. PESSALL, A. P. BENNETT, J. BASTERFIELD and A. D. WALLBANK
"The solution of Hydrogen in Body-Centered-Cubic Metals" (1964)
University of Birmingham

20- B. STALINSKI
Bull Acad. Polonaise des Sciences 2,245 (1954)

21- J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN
C. R. Acad. Sciences, t. 244, p. 1195 (1957)

22- J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
C. R. Acad. Sciences T. 246, p. 3628 (1958)

23- J. SNÖEK
Physica T. 6, p. 591 (1939)

24- T.KE
Physical Review, t. 74, p. 914 (1948)

25- P. BLANCHARD et A.R. TROIANO
Mem. Scient. Rev. Métallurgie t. 57, p. 409 (1960)

26- P. BASTIEN
Mémoires Scientifiques de la Revue Métallurgie 1961, t. 58, P. 349

27- J. O. BOCKRIS, J. Mc. BREEN, L. NANIS
J. Electrochem. Soc. 112 p. 1025 (1965)

28- E. DARMOIS, G. DARMOIS
"Electrochimie Théorique" Masson, Paris p. 134 (1960)

29- A. N. FRUMKIN
"Adv. in Electrochemistry" Intersc. Publ. 3; p. 379 (1963)

30- M. SMIALOWSKI
C.R. 2e Symp. Europ. Inhib. Corr. Ferrari P. 203 (1962)

31- J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
C. R. Acad. Sc. t. 246 p. 3454 (1958)

32- J. GALLAND
Thèse Doctorat es Sciences (1968)

33- J. PLUSQUELLEC
Thèse de Docteur Ingènieur (1960)

34- P. PASCAL
"Chimie Minérale" T.XVI Masson, Paris p. 208 (1960)

35- A. H. COTTRELL
Report of a Conference on Strength of Solids, p. 30 The physical Society London (1948)

36- F.R.N. NABARRO
Report of a Conference on Strength of Solids, p. 38 The physical Society London (1948)

37- N. F. FIORE and C.L. BAUER
Binding of solute atoms to dislocations (1967)

38- A. H. COTTRELI and B. A. BILBY
Proc. Phys. Soc. (London) A. 62, 49 (1949)

39- B. A. BILBY
Proc. Phys. Soc. (London) A. 63, 191 (1950)

40- A. W. COCHARD, G. SCHÖECK, H. WIEDRSICH
Acta Met. 3, 533 (1955)

41- R. L. FLEISCHER
Acta Met. 9, 996 (1961)

42- A. H. COTTRELL, S. C. HUNTER, F.R.N. NABARRO
Phil. Mag. 44, 1064 (1953)

43- P. A. FLINN
Strengthening Mechanisms in Solids, p. 17 American Society of Metals Cleveland, 1962

44- H. SUZUKI
Sci Repts Tpholu Univ. Res. Inst. 44, 455 (1952)

45- J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
Mem. Sc. Rev. Metall., 60 p. 111 (1963)

46- J. C. FISCHER
Acta Met. 2, 9 (1954)

47- Cl. BAUER
J. Phys. Chem. Solids, 27, p. 1133 (1966)

48- R. A. ORIANI and C. B. ALCOCK
Trans. Met. Soc. AIME, 224, p.1104 (1962)

49- J. W. SIMONS and T. B. FLANAGAN
J. Chem. 43, p. 1665 (1965); J. Phys. Chem., 70, p. 3750 (1966)
50- A. HOWIE and P.R. SWANN
Phil. Magas., 6, p. 1215 (1961)
51- R. A. ORIANI
Acta Metal., Vol 18, Jan. 1970
52- W. KÖSTER, L. BANGERT and R. HAHN
Arch. Eisenhütt., Wes. 25, 569 (1954)
53- G. SCHÖECK
Acta Met., Vol. 11, June 1963
54- E.C. OREN and C. L. BAUER
Acta Met., Vol.15 Mai 1967
55- R. GIBALA
Trans. of Met. Soc. AIME, Vol. 239, Oct. 1967, p. 1574
56- J. Mc. GRATH and R. RAWLINGS
Acta Met., Vol. 14, Jan. 1966
57- G. M. STURGES and A.P. MIODOWNIK
Acta Met., Vol. 17, Sept. 1969
58- J. A. PETERSON, R. GIBALA, and A. R. TROIANO
Journal of the Iron and Steel Inst., January 1969, p. 86
59- J. OM. BOCKRIS, BECK, M. A. GENSHAW, and P. K. SUBRAMANYAN
Metal. Trans., Vol. 2, p. 883, March 1971
60- R. DUS and M. SMIALOWSKI
Acta Met., Vol. 15, p. 1611, October 1967
61- T. GLADMAN, and F. B. PICKERING
Journ. of the Iron and Steel Inst., Febr. 1966 p.112
62- P. BASTIEN et P. AZOU
Rev. Métal., t. 54, p. 94 (1957)
63- I. ODING et J. LIBERON
Acad. Sc. U.R.S.S., Vol. 2, P. 85 (1964)
64- M. HERMANT
Thèse, Amsterdam, 1966
65- A.S. NOWICK et B. S. BERRY
I B M Journal, October 1961 , p. 297

66- L. C. WEINER et M. GENSAMER
Acta Met., Vol. 5, Dec. 1957, p. 692

67- P. COMBETTE, J. PEREZ and P. GOBIN
Brit. J. Appl. Phys. 1968, Ser 2, Vol. 1, p. 1075

68- H. INO and T. SUGENO
Acta Met. Vol.15, Jul. 1967, p. 1197

69- E. CONOPHAGOS, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
C. R. Acad. Sc., t. 273, p. 1322-1327 (1971)

70- P. BASTIEN et P. AZOU
C. R. Acad. Sc., t. 232, p. 1845 (1951)

71- J. L. DILLARD, S.T. Besanrd
C. R. Acad. Sc., t. 274, Janv. 1972

72- E. CONOPHAGOS, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
Cong. Intern. Havirov - Tchécoslovaquie (10-14 Sept. 1972)

73- E. CONOPHAGOS, L. HYSPECKA, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
C. R. Acad. Sc., t. 274, p. 35-39 (1972)

74- E. CONOPHAGOS, L. HYSPECKA, J. PLUSQELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
C. R. Acad. Sc., t. 274, p. 480-485 (1972)

75- A. J. McVILLY, R. C. KU, T.L. JOHNSTON
Trans. AIME, 236, (1966) 108

76- P. G. WINCHELL, M. COHEN,
Trans. AS. M., 55 (1962) 347

77- L. HUSPECKA
Comm. Privée (1971) , Inst. de Physique, E.C.P.

78- S. R. RATI and M. COHEN
Acta Met., Vol.17 , March 1969

79- M. L. WAYMAN and SMITH
Acta Met., Vol. 19, March 1971 , p.227

80- M. L. WAYMAN and SMITH
Met. Trans., Vol.1 May 1970, p.1189

81- W. BECK, J. O. M. BUCKRIS, M. A. GENSHAW and P.K. SUBRAMANYAN
Met. Trans., Vol. 2, March 1971, p. 883

82- E. CONOPHAGOS, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
Influence de l'hydrogène sur le frottement intérieur du fer et ses alliages.
Congrés International "Hydrogène dans les Métaux", Ecole Centrale (Mai 1972)

83- D. H. BOONE and C. R. WERT
J. Phys. Soc. Japan, 1963, Vol. 18, Suppl. 1 , p. 141

84- F. GUIU
Phil. Mag., 21, 1970, p. 365

85- W. S. OWEN et M. J. ROBERTS
Nickel Iron Martensite, Battel Inst. 1968, p. 375

86- G. SHÖECK et A. SEEGER
Acta Met., 7, 1959, p. 469

87- Trans. Met. Soc. AIME , Vol. 233, p. 1183 (1965) E.T. STEPHENSON

88- L. HYSPECKA, J. GALLAND, J. PLUSQUELLEC, P. AZOU, P. BASTIEN
Mem. Sc. Rev. Met., N° 78, 1971

89- E. T. STEPHENSON and G. P. CONARD II
Acta Metall., Vol.16, October 1968, p.1253

90- J. PARISOT et J. de FOUQUET
Acta Met., Vol.16 , November 1968, p.1381

91- P. BASTIEN and P. AZOU
Proc. First World Met. Congr. (Cleveland-American Society for Metals)
1951, p.p. 535-552

92- K. FARRELL
Journ. Iron Steel Inst., 203, 71-74 (1965)

93- A. H. COTTRELL
Dislocations and Plastic Flow in Crystals p. 197. Clarendon Press,
Oxford (1953)

94- A.P. MIODOWNIK, B. S. ACHAR (University of Surrey G.B.)
Intéraction de l'hydrogène et des dislocations dans les alliages Fe-Ni.
Congrès de l'hydrogène dans les Métaux, E.C.P. Mai 1972

95- B. ESCAIG
Scripta Metallurgica, Vol. 5, p.199-206 (1971)

96- G. RIEU
Thèse d'Etat de la Faculté de POITIERS (1970)

97- F. M. MAZZOLAI and M. NUOVO
Sol. State Comm. 7, 103 (1969)

98- A. SEEGER and B. SESTAK
Scripta Metallurgica, Vol. 5, p. 681-688 (1971)

99- G. CANNELLI and F. M. MAZZOLAI
J. Phys. Chem. Solids, 31, 1913 (1970)

100- M. CARRARD
Communication privée (1972), Inst. de Physique, E.C.P.

101- YAMAFUJI et BAUER
J. of Appl. Physics, Vol. 36 N°10, p. 3 288 (1965)

102- E. T. STEPHENSON
Trans. Met. Soc. A.I.M.E., Vol. 233, p.1183 , (June 1966)

103- C. WERT et J. MARX
Acta Metal., Vol.1 , p.113 , (Mars 1953)

104- T. MURA , J. TAMURA and J. O. BRITTAIN
J. Appl. Phys. 32, 92 (1961)